

Université de Montréal

Facteurs spatio-temporels influençant les gaz à effet de serre en rivière tempérée

*Par*

Lisa Galantini

Département de Sciences Biologiques, Faculté des Arts et des Sciences

Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de Maîtrise ès sciences

en Sciences Biologiques

Septembre 2020

© Lisa Galantini, 2020

Université de Montréal

*Ce mémoire intitulé*

**Facteurs spatio-temporels influençant les gaz à effet de serre en rivière tempérée**

*Présenté par*

**Lisa Galantini**

*A été évalué par un jury composé des personnes suivantes*

**Etienne Laliberté**

Président-rapporteur

**Roxane Maranger**

Directrice

**Jean-François Lapierre**

Co-directeur

**Isabelle Laurion**

Membre du jury

## Résumé

Le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), le méthane (CH<sub>4</sub>) et l'oxyde nitreux (N<sub>2</sub>O) sont trois des principaux gaz à effet de serre (GES) influençant les changements climatiques (IPCC, 2014). La variabilité des concentrations fluviales de ces GES est souvent liée à l'utilisation du territoire, aux caractéristiques internes de la rivière et au régime hydrique. Cependant, peu d'études se sont penchées sur l'influence de ces facteurs sur la dynamique couplée de ces trois gaz au fil des saisons. Pour cette étude, nous avons mesuré les concentrations et flux de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>O le long d'une rivière tempérée : la *Rivière du Nord*, une fois par saison durant trois années consécutives. Le long du bassin versant de cette rivière la géologie diffère entraînant un changement radical d'utilisation du territoire. De fortes différences saisonnières ont été observées : les concentrations de CO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O étaient plus élevées en hiver, tandis que celles de CH<sub>4</sub> étaient plus importantes l'été. Les sites de confluence majeure avaient les émissions les plus élevées. Les concentrations ont été influencées par l'utilisation des terres, les plus fortes concentrations de tous les GES se trouvant où les activités urbaines et agricoles sont les plus intensives. Cependant, la variabilité spatiale fut minimisée pendant les périodes de fort débit. Bien que l'utilisation du territoire ait influencé la variabilité spatiale des concentrations le long de la rivière, les changements de températures et de régime hydrique provoqués par les saisons ont influencé, respectivement, l'importance relative des gaz et leurs concentrations et émissions globales.

**Mots-clés** : dioxyde de carbone, méthane, oxyde nitreux, gaz à effet de serre, rivières, biogéochimie, saisons, hydrologie

## Abstract

Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), methane (CH<sub>4</sub>), and nitrous dioxide (N<sub>2</sub>O) are three of the main greenhouse gases (GHGs) that influence climate change (IPCC, 2014). Variability in the riverine concentrations of these three GHGs is often related to land use, within river features, and hydrologic regimes. However, few studies have looked at the interacting influence of these factors on the coupled dynamics of these gases across seasons. Here, we measured CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub>O concentrations and fluxes along a 146.6 km stretch of the main stem of a north temperate river, with a change in geology resulting in a sharp shift in land use once per season for three consecutive years. Strong seasonal differences in gas concentrations were observed: CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O were both higher overall during winter but were occasionally undersaturated, whereas summer had the highest concentrations of CH<sub>4</sub>. Sites of major confluence had the highest emissions, acting as vents. Concentrations were influenced by land use, with the highest concentrations of all gases found in the lower reaches where urban and agricultural activity are most intensive. However, spatial variability was minimized during periods of high flow when the river acted more like a pipe. This suggests that how major gases are coupled is largely a function of differential processes across seasons. Although land use influenced the spatial variability in concentrations along the river, seasonal changes in temperature influenced the relative importance of the gases, and hydrology mediated their overall concentrations and emissions.

**Keywords:** carbon dioxide, methane, nitrous oxide, rivers, greenhouse gases, biogeochemistry, seasons, hydrology.

# Table des matières

Résumé.....	3
Abstract .....	4
Table des matières.....	5
Liste des tableaux.....	7
Liste des figures .....	8
Liste des sigles et abréviations.....	10
Remerciements.....	14
Chapitre 1 – Introduction générale .....	16
1. 1 Contexte .....	17
1.2 Caractéristiques des gaz à effet de serre .....	18
1.2.1 La production de CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> et N <sub>2</sub> O en rivière.....	18
1.2.1.1 Le dioxyde de carbone, le méthane et le cycle du carbone.....	18
1.2.1.2 L’oxyde nitreux et le cycle de l’azote.....	20
1.2.2 Le potentiel de réchauffement global des gaz à effet de serre .....	22
1.2.3 Concentration, écart de saturation et émission des gaz à effet de serre .....	23
1.3 Le rôle des rivières dans la dynamique des gaz à effet de serre .....	26
1.4 Facteurs spatio-temporels qui influencent la dynamique des gaz à effet de serre en rivière.....	30
1.4.1 Les facteurs spatiaux.....	30
1.4.1.1 L’utilisation du territoire dans le bassin-versant.....	30
1.4.1.2 L’augmentation du débit naturel causé par les changements de taille de la rivière .....	31
1.4.2 Les facteurs temporels .....	32
1.4.2.1 Les variations de température .....	32
1.4.2.2 Les variations de débit .....	33

1.4.3 Covariation des gaz à effet de serre .....	35
1.5 Objectifs de l'étude .....	36
Chapitre 2 : Comment les gaz à effet de serre sont couplés au travers des saisons dans une grande rivière tempérée ? .....	38
Contribution des co-auteurs de l'article .....	39
How are greenhouse gases coupled across seasons in a large temperate river? .....	40
2.1 Abstract .....	41
2.2 Introduction .....	42
2.3 Material and methods .....	45
2.3.1 Study area .....	45
2.3.2 Sample collection and chemical analyses .....	47
2.3.3 Gas measurements .....	48
2.3.4 Hydraulic and Watershed features .....	50
2.3.5 Statistical analyses .....	50
2.4 Results .....	52
2.4.1 Catchment and environmental properties .....	52
2.4.2 Pattern in saturation level of CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , and N <sub>2</sub> O .....	54
2.4.3 Influence of environmental factors on $\Delta$ CO <sub>2</sub> , $\Delta$ CH <sub>4</sub> , and $\Delta$ N <sub>2</sub> O saturation level .....	56
2.4.4 Seasonal and spatial patterns in global warming potential index .....	58
2.5 Discussion .....	60
Chapitre 3 - Conclusions et perspectives .....	65
Références bibliographiques .....	68

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1.1:</b> <i>Résumé des caractéristiques biologiques et chimiques de chacun des GES. Le tableau comprend le cycle biogéochimique à l'origine de la formation de chacun des gaz, les mécanismes à l'origine de la production et de la consommation des trois GES, les conditions chimiques nécessaires pour la formation des gaz. Finalement on y retrouve les différentes moyennes atmosphériques en ppm et enfin le PRG de ces derniers (IPCC, 2014 ; Jia et al., 2019).</i> .....	23
<b>Tableau 1.2 :</b> <i>Résumé des résultats obtenus pour différentes études portant sur les trois GES dans des rivières du monde. Belg = Belgique ; Rép Tch = République Tchèque ; Chine T = Chine (province de Tianjin) ; Chine H = Chine (province de Hubei) ; Fin = Finlande ; R. = Rivière ; R.s = Rivières ; Ru = Ruisseau ; 1 = Borges et al., 2018 ; 2 = Hlaváčová et al., 2006 ; 3 = Hu et al., 2018 ; 4 = Huang et al., 2015 ; 5 = Laini et al., 2011 ; 6 = Qu et al., 2017 ; 7 = Silvennoinen et al., 2008 ; 8 = Teodoru et al., 2015</i> .....	29
<b>Table 2.1:</b> <i>Mean values and range of environmental variables averaged by season. SLL and CS mean respectively Saint-Lawrence Lowlands and Canadian Shield.</i> .....	54
<b>Table 2.2:</b> <i>Spearman rank correlation coefficient between the different gases in the Rivière du Nord across seasons.</i> .....	56

## Liste des figures

**Figure 1.1:** *Représentation graphique des transformations à l'origine de la formation du  $N_2O$ .* En vert, nous avons essentiellement les processus de fixation de l'azote atmosphérique ( $N_2$ ). En violet, on retrouve le processus de dénitrification qui a lieu en absence d'oxygène et en orange le processus de nitrification qui a lieu en présence d'oxygène. On peut également remarquer qu'au niveau du  $NO_3^-$ , les deux processus peuvent être couplés et ainsi les transformations réalisées par la nitrification impactent positivement le processus de dénitrification. Les flèches en pointillé représentent un sous-processus tiré de la nitrification à l'origine de production de  $N_2O$ . Les formes d'azotes en gras sont les principales formes retrouvées dans l'eau et nécessaires à la formation du  $N_2O$ . Finalement, les formes d'azotes en italiques sont des intermédiaires. Les variables importantes à chaque réaction sont dans un encadré de la même couleur que la réaction reliée (Adapté de Soued et al., 2013)..... 21

**Figure 1.2 :** *Les quatre rôles joués par les rivières sur les cycles biogéochimiques.* Les rivières sont capables de transporter, transformer, séquestrer et émettre différentes formes de C, N et P (inspiré de Tranvik et al., 2009). L'entonnoir représente les rivières, et les flèches représentent les sources et puits ultimes du carbone et de l'azote..... 26

**Figure 1.3 :** *Représentation graphique des variables spatio-temporelles qui influencent la dynamique du  $CO_2$ ,  $CH_4$  et  $N_2O$  en rivière.* À gauche on retrouve les variables influencées par les saisons, avec la température et les changements hydriques. À droite on retrouve les variables spatiales, à savoir l'utilisation du territoire, qui peut être l'urbanisation, l'agriculture (ex. élevage et cultures) ainsi que des couverts de surface dits naturels donc plus forestier et moins impactés par les activités humaines et finalement la taille de la rivière. .... 34

**Figure 2.1:** *Map of the Rivière du Nord watershed.* The numbers represent the sampling sites in river km or the distance from the river mouth in kilometers. The different colors represent the subwatersheds of the river. The dark-red line symbolizes the shift between the two geological provinces: Canadian Shield upstream and the Saint-Lawrence Lowlands downstream..... 46

**Figure 2.2:** *Percentage of different land use and land cover types as a function of the subwatershed area changes between specific sampling sites indicated as river km along the continuum.* Red line represents the mainstem transition between Canadian Shield (CS) to the left and Saint-Lawrence Lowlands (SLL) to the right. Last two columns demonstrate the sharp shift in land use between the



two Geological provinces. The “Others” category represents for the most part include forestry, various industries, quarries, landfill sites, and road cover whereas “water” includes lake and tributary area. .... 52

**Figure 2.3:** *Average and standard deviation of A)  $\Delta\text{CO}_2$  ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ), B)  $\Delta\text{CH}_4$  ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) and C)  $\Delta\text{N}_2\text{O}$  ( $\text{nmol L}^{-1}$ ) in surface water along the Rivière du Nord by River km, across seasons. Violin plot of the overall mean and standard deviation of D)  $\Delta\text{CO}_2$  ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) E)  $\Delta\text{CH}_4$  ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) and F)  $\Delta\text{N}_2\text{O}$  ( $\text{nmol L}^{-1}$ ) by season. The dotted line represents the limit between oversaturation and undersaturation of water. Different letters denote significant differences among averages based on Tukey test (p-value < 0.05). .... 55*

**Figure 2.4:** *A: Partial Least Square Regression (PLSR) of the saturation of the three GHGs, in relation to environmental variables, across seasons and geological provinces. B: Regression coefficients given by the Partial Least Square Regression (PLSR) for the most important explanatory variables for each gas. Variables in blue are response variables, and those in black, explanatory. Dot shape represents the geological province, whereas color represents sampling season. .... 57*

**Figure 2.5:** *Proportion of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2\text{O}$  to the GWP index (A-C), and sum of GHGs fluxes taking into account the individual potency, given in  $\text{CO}_2$ -equivalent (D-F) along the continuum of the Rivière du Nord. Black squares, dark gray diamonds, and light gray circles (A-C) represent the proportion of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2\text{O}$  to the GWP index respectively, calculated as the average of fluxes over two seasons. Fuschia line represents the cumulative flux of the three GHG normalized by their potency (or GWP index, in  $\text{mmol CO}_2$  equivalent  $\text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) and the triangles, the average discharge for each season. Winter is not represented due to ice cover restricting atmospheric flux. .... 59*

## Liste des sigles et abréviations

*Les termes en italique sont en anglais.*

% : Pourcentage / *Percentage*

°C : Degré Celsius / *Degree Celsius*

$\rho$  : Coefficient de corrélation de Spearman / *Spearman rank correlation coefficient*

$\Delta\text{CH}_4$  : Excès de méthane dans l'eau / *Excess of methane in water*

$\Delta\text{CO}_2$  : Excès de dioxyde de carbone dans l'eau / *Excess of carbon dioxide in water*

$\Delta\text{N}_2\text{O}$  : Excès d'oxyde nitreux dans l'eau / *Excess of nitrous oxide in water*

BOM / *MOB* : Bactérie oxydatrice de méthane / *Methane oxidative bacter*y

C : Carbone / *Carbon*

$\text{CH}_4$  : Méthane / *Methane*

$\text{C}_{\text{org}}$  : Carbone organique / *Organic carbon*

$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  = Acétate / *Acetate*

$\text{CH}_3\text{COOH}$  = Acétate / *Acetate*

$\text{CO}_2$  : Dioxyde de carbone / *Carbon dioxide*

COD / *DOC* : Carbone organique dissous / *Dissolved organic carbon*

CS : Bouclier Canadien / *Canadian Shield*

CV : Coefficient de variation / *Coefficient of variation*

Dis-dev : Déviation du débit / *Discharge deviation*

ex. : Exemple / *Example*

GC : Chromatographe en phase gazeuse / *Gas chromatographer*

GES / *GHG* : Gaz à effet de serre / *Greenhouse gas*

GIEC / IPCC : Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat / *Intergovernmental panel on climate change*

GRIL : Groupe de recherche interuniversitaire en limnologie

H<sub>2</sub> : Dihydrogène / *Dihydrogen*

HDPE : Polyéthylène haute densité / *High-density polyethylene*

i.e. : C'est-à-dire / *That is*

k : Constante de vitesse d'échange gazeux / *Gas exchange coefficient*

kH : Constante de Henry / *Henry's constant*

km : Kilomètre / *Kilometer*

km<sup>2</sup> : Kilomètre carré / *Square kilometer*

MO / OM : Matière organique / *Organic matter*

MOD / DOM : Matière organique dissoute / *Dissolved organic matter*

N : Azote / *Nitrogen*

N<sub>2</sub> : Diazote / *Dinitrogen*

N<sub>2</sub>O : Oxyde nitreux / *Nitrous oxide*

NH<sub>2</sub>OH : Hydroxylamine / *Hydroxylamine*

NH<sub>4</sub><sup>+</sup> : Ammonium / *Ammonium*

NID / DIN : Azote inorganique dissous / *Dissolved inorganic nitrogen*

NO : Monoxyde d'azote / *Nitric oxide*

NO<sub>2</sub><sup>-</sup> : Nitrites / *Nitrite*

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> : Nitrates / *Nitrate*

O<sub>2</sub> : Oxygène / *Oxygen*

P : Phosphore / *Phosphorus*

p. : Page / *Page*

*PLSR* : Régression des moindres carrés partiels / *Partial least squares regression*

pp. : Pages / *Pages*

PRG / *GWP* : Potentiel de réchauffement global / *Global warming potential*

Sc : Nombre de Schmidt / *Schmidt number*

*SLL* : Basses-Terres du Saint-Laurent / *Saint-Lawrence Lowlands*

*SWS* : Sous-bassin versant / *Subwatershed*

*TDN* : Azote total dissous / *Total dissolved nitrogen*

*TDP* : Phosphore total dissous / *Total dissolved phosphorus*

*TN* : Azote total / *Total nitrogen*

*TP* : Phosphore total / *Total phosphorus*

TRE / *WRT* : Temps de résidence de l'eau / *Water residence time*

*À mes parents, Patricia et Gérard,  
pour leur indéfectible soutien.*

## Remerciements

Ce projet n'aurait pu aboutir sans l'aide de nombreuses personnes. Premièrement, j'aimerais remercier ma directrice de recherche, Roxane Maranger, pour m'avoir donné ma chance et m'avoir accueilli dans son laboratoire, mais aussi pour son accompagnement, son partage de connaissances et son soutien, tant professionnel que personnel. Je remercie également mon co-directeur, Jean-François Lapierre, avec qui j'ai beaucoup apprécié travailler, c'était très enrichissant et agréable. Durant ma maîtrise, j'ai eu la chance de travailler aux côtés de collègues formidables. Ma collègue, mon amie, Stéphanie Shousha, on a partagé de nombreuses aventures, drôles, stressantes, enrichissantes et surprenantes au cours de nos échantillonnages et de nos analyses. Je suis heureuse d'avoir vécu tout cela avec elle, pour le travail certes mais aussi car j'ai rencontré une amie. Merci à Nicolas Fortin St-Gelais pour son sourire permanent et communicatif et sa bienveillance, mais aussi pour son aide tant en statistiques qu'en écriture. Merci à Morgan Botrel pour son humour et son impressionnante capacité à poser des questions qui m'ont toujours aidée à mieux réfléchir, ainsi que pour son aide dans l'écriture. Merci Richard Labrie, pour ses taquineries, son soutien et sa vision de logicien. Merci à Philippe Maisonneuve, avec qui j'ai partagé d'autres « grandes » aventures de recherches. Et merci à Andréanne Dupont pour la prise de relai sur le GC. Plusieurs personnes ont quitté le laboratoire avant moi, mais nous avons vécu beaucoup de moments ensemble et je ne veux pas les oublier ici : Charles Charrier-Tremblay et Daphnée Lecours-Tessier, merci à vous mes amis.

Je souhaiterais aussi remercier Émile Brisson-Curadeau pour son soutien indéfectible et quotidien durant ces années de maîtrise, mais aussi pour son aide en statistiques et sur R. Merci à mes parents et ma famille, qui ont toujours fais passer mon éducation pour une priorité et surtout pour leur support à plus de 6 000 km de distance. Je sais que mes élucubrations sur mon projet par téléphone n'ont pas dû toujours être facile à suivre.

Merci à Cynthia Soued pour son aide avec les gaz, j'avais besoin d'un mentor et elle a toujours répondu présente. Je remercie aussi Dominic Bélanger pour son aide dans les analyses au laboratoire et ses bricolages miracles qui m'ont sauvé plus d'une fois. Je remercie aussi Antoine Prince pour son aide et sa réactivité face aux besoins. Et finalement j'aimerais remercier toutes les personnes qui m'ont (nous ont) aidé sur le terrain, elles ont été nombreuses et j'espère n'oublier

personne : Christophe Benjamin, Caroline Fink-Mercier, Jade Paradis-Hautcoeur, Amélie Proulx, Philippe Maisonneuve, Charles Charrier-Tremblay, Morgan Botrel, Richard Labrie, Anna Karas, Justin Ballick, Nikita Jost, Charlotte Bergeron, Andréanne Dupont et finalement Roxane Maranger et Jean-François Lapierre, qui ont toujours eu à cœur de nous accompagner à chaque saison, qu'il pleuve ou qu'il vente.

## **Chapitre 1 – Introduction générale**



## 1. 1 Contexte

La température de surface à l'échelle de la Terre augmente régulièrement depuis l'avènement de l'ère industrielle (IPCC, 2014, pp.40-54). L'augmentation de l'émission de trois des principaux gaz à effet de serre (GES) le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), le méthane ( $\text{CH}_4$ ) et l'oxyde nitreux ( $\text{N}_2\text{O}$ ), est la principale cause de l'accroissement de la température atmosphérique et des changements climatiques (IPCC, 2014) (Rosenzweig et al., 2008). L'augmentation de la température atmosphérique s'accompagne d'autres changements climatiques qui accentuent les événements climatiques extrêmes (ex. pluies plus intenses, périodes de sécheresse plus longues ou plus fréquentes, extrêmes de température). Ces événements affectent particulièrement les eaux douces et notamment la dynamique des rivières.

L'augmentation de la concentration des GES dans l'atmosphère est majoritairement imputable aux activités anthropiques (ex. urbanisation, agriculture, élevage, transport). Les activités humaines (ex. changements d'utilisation du territoire, modification des régimes hydriques) modifient les flux de GES provenant des rivières (Beaulieu et al., 2009; Canadell et al., 2007; Carpenter et al., 1998). L'accroissement des apports d'azote inorganique dissous (NID) (ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) et nitrites ( $\text{NO}_2^-$ )) et de matière organique (MO) vers les rivières, causé par les activités humaines permettent plus de transformations chimiques. Ces transformations affectent les flux de GES provenant des rivières (Battin et al., 2009; Howarth et al., 1996; Wilson and Xenopoulos, 2009). À cause de ces différents intrants (C, N et P), les rivières sont susceptibles de devenir des sources de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{N}_2\text{O}$  (Butman and Raymond, 2011; Kroeze et al., 2005; Raymond et al., 2013; Seitzinger and Kroeze, 1998; Stanley et al., 2016).

## 1.2 Caractéristiques des gaz à effet de serre

### 1.2.1 La production de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>O en rivière

Le CO<sub>2</sub> et le CH<sub>4</sub> sont le produit de transformations biogéochimiques du cycle du carbone, alors que le N<sub>2</sub>O est un des produits finaux du cycle de l'azote (**Tableau 1.1**, p. 23).

#### 1.2.1.1 Le dioxyde de carbone, le méthane et le cycle du carbone

Dans les rivières, le CO<sub>2</sub> est produit à partir de 4 processus différents. Deux processus qui lui sont propres (qui n'impliquent pas le CH<sub>4</sub>) et deux autres qui vont avoir une influence sur la production du méthane. Le CO<sub>2</sub> est majoritairement produit par la décomposition de la matière organique (MO) par les microorganismes (Cole et al., 2007, 2001; Tank et al., 2018), qui se produit dans la colonne d'eau et les sédiments et par la photo-oxydation à la surface (Wetzel et al., 1995). Deux autres processus que l'on connaît mieux pour leur implication dans la formation du CH<sub>4</sub> produisent du CO<sub>2</sub> : la méthanogénie acétotrophique et l'oxydation du méthane. La méthanogénie acétotrophique transforme les acétates (ex. CH<sub>3</sub>COOH, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>) en CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> (Ferry, 1992). L'oxydation du méthane par les bactéries méthanotrophes ou bactéries oxydatrices de méthane (BOM) en milieu oxygène, favorise la formation du CO<sub>2</sub> tout en consommant le CH<sub>4</sub> (Bastviken et al., 2002; Sundh et al., 2005). La dynamique du CO<sub>2</sub> est influencée par la production de ce dernier, mais aussi par des processus qui le consomment : la photosynthèse ou production primaire, va consommer le dioxyde de carbone et donc le retirer du système. Les transferts de CO<sub>2</sub> entre l'eau et l'air sont aussi responsables de perte de CO<sub>2</sub> lorsque l'eau est sur-saturée en CO<sub>2</sub> et d'entrée de CO<sub>2</sub> lorsque la rivière est sous-saturée, ou que la photosynthèse est intense (DelSontro et al., 2018; Delwiche, 1970; Smith et al., 1999) (**Tableau 1.1**, p. 23). Plusieurs variables comme, entre autres, la lumière ou les apports de MO, influencent les processus à l'origine de la formation et de la consommation du CO<sub>2</sub> (DelSontro et al., 2018; Smith et al., 1999). En effet la photosynthèse nécessite l'énergie lumineuse et la lumière contrôle la photo-production directe de CO<sub>2</sub>, tandis que la respiration requiert l'apport de MO. Les ruisseaux, en amont des rivières dans le continuum fluvial sont de faible largeur, et donc plus sujets à être recouverts par la canopée, et proportionnellement ils reçoivent plus de MO terrestre par la chute des feuilles par exemple. À

l'inverse dans les portions en aval, le chenal s'élargit, la canopée ne recouvre plus la rivière laissant pénétrer la lumière qui favorise la production primaire, mais limitant les débris ligneux et donc l'apport direct de MO provenant du bassin versant (Vannote et al., 1980). Il peut donc y avoir une dynamique autour du  $\text{CO}_2$  très contrastée en fonction de l'emplacement où l'on se trouve, avec en amont d'importants apports de MO favorisant la respiration et la méthanogénie acétotrophique et peu de lumière limitant la production du  $\text{CO}_2$  par photo-oxydation mais aussi sa consommation par la production primaire, et inversement en aval. Il y a donc des mécanismes additionnels qui contrôlent le  $\text{CO}_2$  et ces mécanismes sont inversement reliés aux processus impliqués dans le  $\text{CH}_4$ . Les processus influençant les concentrations de  $\text{CO}_2$  varient donc le long du continuum fluvial.

Le  $\text{CH}_4$  est généré soit par l'oxydation de dihydrogène ( $\text{H}_2$ ) en utilisant le  $\text{CO}_2$  comme accepteur terminal d'électrons, soit par la décomposition d'acétate ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ ) ou d'autres substrats simples (Stanley et al., 2016). La méthanogénèse est réalisée par des microorganismes méthanogènes en absence d'oxygène, donc principalement dans les sédiments ou dans des zones anoxiques de la colonne d'eau (Bastviken et al., 2004; Rudd and Hamilton, 1978). La méthanogénèse se produit d'autant plus dans une eau chaude, car elle a une énergie d'activation plus élevée que celle de la respiration hétérotrophe (Yvon-Durocher et al., 2014). Le métabolisme des organismes à l'origine de cette réaction répond donc plus rapidement à l'augmentation de la température de l'eau (Borges et al., 2018; Campeau et del Giorgio, 2014). Lorsque les molécules de méthane atteignent des zones oxygènes, le  $\text{CH}_4$  est alors consommé par des bactéries oxydatrices de méthane (BOM) ou méthanotrophes et sont converties en  $\text{CO}_2$  (Bastviken et al., 2002; Sundh et al., 2005) (**Tableau 1.1**, p. 23). L'ébullition de  $\text{CH}_4$  pourrait représenter une source additionnelle de  $\text{CH}_4$  vers l'atmosphère, d'autant plus que le  $\text{CH}_4$  sous formes de bulles serait très peu oxydé dans une colonne d'eau peu profonde. Cependant, à ce jour et au meilleur de nos connaissances, aucune étude n'a quantifié les bulles de  $\text{CH}_4$  dans les rivières, l'ébullition étant surtout documentée dans des milieux lenticules peu profonds et productifs (McGinnis et al., 2006)

Le  $\text{CO}_2$  et le  $\text{CH}_4$  dans les rivières peuvent être produits par la dégradation microbienne de la MO, et cela peut se produire aussi bien dans la rivière que dans les sols du bassin-versant de celle-ci et entrer dans le système par le ruissellement vers les eaux de surface ou les eaux souterraines (Tank et al., 2018). Le carbone n'est pas le seul élément nécessaire à la production du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{CH}_4$  pendant la décomposition. Souvent, les réactions sont limitées non par le carbone, mais la

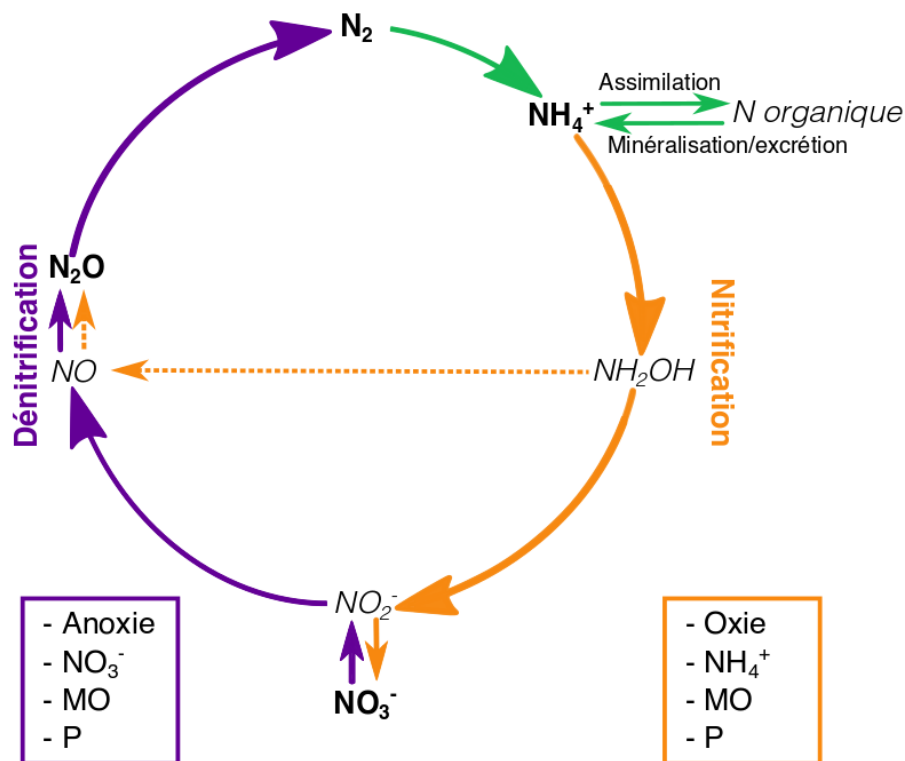
biodisponibilité des éléments nutritifs comme les différentes formes d'azote inorganiques (NID :  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NH}_4^+$ ) et le phosphore (P) qui sont essentiels aux organismes responsables des processus de respiration et de décomposition (Stanley et al., 2016; Yvon-Durocher et al., 2011). L'ajout de tous ces éléments limitants favorise aussi la production de matière organique autochtone, qui est généralement plus disponible pour les bactéries. De ce fait, on peut observer une augmentation de la concentration en COD,  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$  avec l'ajout de N et P dans le système (Kaushal et al., 2014).

#### 1.2.1.2 L'oxyde nitreux et le cycle de l'azote

Finalement, le dernier gaz à effet de serre qui nous intéresse est le  $\text{N}_2\text{O}$ . Ce dernier résultant de deux processus microbiens : la nitrification et la dénitrification.

Le  $\text{N}_2\text{O}$  est un sous-produit de la nitrification, un processus chimioautotrophe réalisé par des bactéries ou des archées en milieu oxygène (Ward, 2008). Ce processus nécessite d'importantes concentrations de  $\text{NH}_4^+$  afin de réaliser, en deux étapes, la transformation de l'ammonium en nitrates (**Figure 1.1**, p. 21) (Ward, 2008; Wragg et al., 2001). Durant la nitrification, le  $\text{N}_2\text{O}$  est produit par l'intermédiaire de l'hydroxylamine ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) (Payne, 1973) après la première étape de l'oxydation du  $\text{NH}_4^+$ , donc la production du  $\text{N}_2\text{O}$  par la nitrification est fortement liée à la présence de cette forme d'azote (Ward, 2008). La plus grande partie du  $\text{NH}_4^+$  entrant dans les rivières ou produit par la décomposition dans les sédiments, est oxydée en  $\text{NO}_3^-$  par la nitrification ou assimilée par les algues et bactéries (Peterson et al., 2001).

Le  $\text{NO}_3^-$  est à la base du second processus qui soutient la formation de  $\text{N}_2\text{O}$  : la dénitrification. Cette réaction hétérotrophe nécessite des nitrates et de la MO et se produit dans les zones anoxiques de la colonne d'eau ou dans les sédiments (Cornwell et al., 1999; Seitzinger, 1988; Wragg et al., 2001). Par une séquence de transformations, le  $\text{NO}_3^-$  est transformé en diazote ( $\text{N}_2$ ). Le  $\text{N}_2\text{O}$  est formé comme sous-produit de la dénitrification où il joue le rôle d'accepteur d'électron dans la séquence de transformations menant à la formation de  $\text{N}_2$  (**Figure 1.1**, p. 21) (Ettwig et al., 2012; Zumft, 1997). La dénitrification peut avoir lieu grâce au  $\text{NO}_3^-$  entrant directement dans le système ou à l'aide du couplage de cette réaction avec la nitrification et donc la production *in situ* de nitrates (Jenkins and Kemp, 1984; Rysgaard et al., 1994; Seitzinger, 1988) (**Tableau 1.1**, p. 23).



**Figure 1.1:** Représentation graphique des transformations à l'origine de la formation du  $N_2O$ . En vert, nous avons essentiellement les processus de fixation de l'azote atmosphérique ( $N_2$ ). En violet, on retrouve le processus de dénitrification qui a lieu en absence d'oxygène et en orange le processus de nitrification qui a lieu en présence d'oxygène. On peut également remarquer qu'au niveau du  $NO_3^-$ , les deux processus peuvent être couplés et ainsi les transformations réalisées par la nitrification impactent positivement le processus de dénitrification. Les flèches en pointillé représentent un sous-processus tiré de la nitrification à l'origine de production de  $N_2O$ . Les formes d'azotes en gras sont les principales formes retrouvées dans l'eau et nécessaires à la formation du  $N_2O$ . Finalement, les formes d'azotes en italiques sont des intermédiaires. Les variables importantes à chaque réaction sont dans un encadré de la même couleur que la réaction reliée (Adapté de Soued et al., 2013).

La dénitrification est un processus qui produit le  $\text{N}_2\text{O}$ , mais qui en consomme aussi (Baulch et al., 2011), d'où la complexité à réaliser des budgets de ce gaz.

Tout comme le  $\text{CO}_2$  et le  $\text{CH}_4$ , les concentrations de  $\text{N}_2\text{O}$  en rivière sont donc corrélées positivement à la présence d'azote organique, de  $\text{NH}_4^+$  et de  $\text{NO}_3^-$  (Qu et al., 2017) mais aussi de phosphore car c'est l'élément le plus limitant dans les écosystèmes aquatiques d'eau douce, et pourtant un élément essentiel pour la vie microbienne (Kaushal et al., 2014). De plus le  $\text{N}_2\text{O}$  retrouvé dans les rivières peut être le résultat de processus *in situ*, mais aussi du ruissellement des eaux de surface, car ce dernier est largement produit dans les sols, et notamment les sols agricoles (Kaushal et al., 2014).

### **1.2.2 Le potentiel de réchauffement global des gaz à effet de serre**

Le potentiel de réchauffement global (PRG) ou *global warming potential* (GWP) en anglais, est un facteur de conversion qui permet de comparer la contribution au réchauffement climatique des différents GES en rapportant leurs émissions sur une échelle commune. Cet indice, unique à chaque gaz, se base sur son forçage radiatif (impact du gaz sur le climat et sur l'équilibre énergétique du système Terre-atmosphère) couplé à son temps de résidence dans l'atmosphère (Lashof and Ahuja, 1990). Le PRG du  $\text{CO}_2$  a une valeur de 1 car il s'agit du gaz de référence pour le calcul de cet index. Si l'on s'intéresse à un horizon de 100 ans, les PRG du  $\text{CH}_4$  et du  $\text{N}_2\text{O}$  sont de respectivement 34 et 298 (IPCC, 2013, p. 714). L'horizon de temps considéré (20, 100 ou 500 ans) est important pour le  $\text{CH}_4$  et le  $\text{N}_2\text{O}$  car il est fonction du temps de résidence du gaz dans l'atmosphère (12 ans et 121 ans respectivement). Selon l'horizon utilisé, le PRG du gaz va augmenter ou diminuer. Le PRG du  $\text{CH}_4$  et du  $\text{N}_2\text{O}$  signifie que leur effet absolu sur le réchauffement climatique est plus important que celui du  $\text{CO}_2$ . Bien que les concentrations du  $\text{CH}_4$  et du  $\text{N}_2\text{O}$  dans l'atmosphère restent plus faibles que celle du  $\text{CO}_2$ , il a été calculé qu'ils ont contribué au réchauffement à hauteur de 12% et 6% respectivement durant la période de 1980 à 1990, tandis que le  $\text{CO}_2$  a agi pour 57%. Le regroupement des chlorofluorocarbures, chlorocarbures et fluorocarbures est responsable des 25% restant (Hansen et al., 1989). Il est donc important de considérer le  $\text{CH}_4$  et le  $\text{N}_2\text{O}$  dû à leur fort PRG.

**Tableau 1.1:** *Résumé des caractéristiques biologiques et chimiques de chacun des GES.* Le tableau comprend le cycle biogéochimique à l'origine de la formation de chacun des gaz, les mécanismes à l'origine de la production et de la consommation des trois GES, les conditions chimiques nécessaires pour la formation des gaz. Finalement on y retrouve les différentes moyennes atmosphériques en ppm et enfin le PRG de ces derniers (IPCC, 2014 ; Jia et al., 2019).

Caractéristique	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	
Cycle biogéochimique	Carbone	Carbone	Azote	
<b>Production</b>	Respiration Photo-oxydation Méthanogénie acétotrophique Oxydation du méthane	Méthanogenèse Méthanogenie acétotrophique	Nitrification	Dénitrification
<b>Consommation</b>	Production primaire	Oxydation du méthane	Dénitrification	
<b>Variables influençant la production</b>	Carbone Organique Azote Phosphore	Carbone Organique Azote Phosphore Anoxie Température chaude	Matière organique NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Oxide Phosphore	Matière organique NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Anoxie Phosphore
<b>Moyenne atmosphérique (ppm)</b>	412	1.8	0.33	
<b>PRG (horizon 100 ans)</b>	1	34	298	

### 1.2.3 Concentration, écart de saturation et émission des gaz à effet de serre

Il existe différentes manières d'exprimer une mesure des gaz présents dans l'eau. Nous pouvons parler de concentration, de saturation, écart de saturation (ou  $\Delta$ ) et de flux vers l'atmosphère.

La concentration des GES, ou leur quantité rapportée à un volume (ex. nmol L<sup>-1</sup>) peut être obtenue à partir de la technique d'équilibration dite *head-space* (Hesslein et al., 1990). À partir de ce calcul, plusieurs autres mesures peuvent être obtenues, comme la saturation (en %) qui nous renseigne sur le pourcentage de gaz contenu dans l'eau par rapport à son pourcentage dans l'air. La concentration d'un gaz peut aussi être utilisée pour calculer l'écart de saturation ou  $\Delta$  des GES, qui dépend de la température de l'eau et représente l'excès d'un gaz dans l'eau par rapport à l'atmosphère. Ce dernier est obtenu par la formule suivante :

$$\Delta_{Gaz} = kH(C_{eau} - C_{eq}) \quad (1)$$

Où  $\Delta_{\text{Gaz}}$  est la saturation du gaz d'intérêt ( $\mu\text{mol L}^{-1}$  ou  $\text{nmol L}^{-1}$ ),  $kH$  la constante de Henry du gaz à une température et une pression donnée,  $C_{\text{eau}}$  la concentration de ce même gaz dans le head-space après équilibration et  $C_{\text{eq}}$  la concentration du gaz dans le head-space avant équilibration ( $\mu\text{mol L}^{-1}$  ou  $\text{nmol L}^{-1}$ ). Encore une fois, la température de l'eau, et la pression atmosphérique contrôlent cette mesure. En effet, la température et la pression atmosphérique influencent la constante de Henry, car elles vont agir sur la capacité de dissolution des gaz dans un fluide. Une température plus froide et une pression plus faible vont causer une dissolution plus grande des gaz dans l'eau et inversement. Finalement, les émissions de gaz de l'eau vers l'atmosphère se calculent selon la formule suivante :

$$f_{\text{Gaz}} = k\Delta \quad (2)$$

Où  $f_{\text{Gaz}}$  est le flux (en  $\text{mmol m}^{-2} \text{j}^{-1}$ ), et  $k$  est le coefficient de transfert du gaz (Cole et Caraco, 1998; Wanninkhof, 1992). Le coefficient  $k$  dépend de plusieurs facteurs (ex. la température, la turbulence à la surface de l'eau et la vitesse des vents) qui influencent la vitesse d'équilibration d'un élément entre deux interfaces (dans notre cas l'air et l'eau) (Jähne et al., 1987; Wanninkhof, 1992).

La technique des chambres flottantes est utilisée dans le but de mesurer les flux de gaz émis par les écosystèmes aquatiques, basée sur le principe que les gaz dans le volume d'air contenu dans la chambre s'équilibreront avec les gaz dans le volume d'eau sous la chambre (i.e. la rivière). Cette technique est imparfaite car la chambre ne mesure les gaz émis que pour une aire de surface donnée et cela ne représente pas forcément l'intégralité des flux émis par la rivière ou pour le site au complet. De plus, cette technique n'est pas continue et il est donc possible de manquer des périodes de flux importants, ou à l'inverse de surestimer les flux d'un système en mesurant durant une période d'émissions intenses (Podgrajsek et al., 2014). Nous rencontrons les mêmes limites dans le cas de l'utilisation des *head-space* en prenant la concentration des gaz dissous à un point donné de la rivière. La présence de la chambre flottante à la surface de l'eau peut être source de turbulences, mais aussi l'énergie cinétique à la surface de la rivière peut être perturbée et potentiellement les mesures de flux aussi. Cependant les avantages de cette technique sont que nous pouvons prendre en compte les échanges qui se font de l'atmosphère vers l'eau avec des flux qui diminuent dans la chambre. De plus, les flux sont directement mesurés, plutôt qu'estimés à



partir d'équations empiriques de calcul du  $k$  basé sur la vitesse du vent. Ces dernières, comme celle de Cole et Caraco (1998) par exemple, ne sont pas adaptées aux écosystèmes aquatiques de petite taille. En effet, les rivières, ruisseaux ou petits plans d'eau ont un faible *fetch*. De ce fait, la vitesse du vent à la surface de l'eau est trop faible pour être utilisée dans ce type de modèle. Wanninkhof (1992) a montré que l'utilisation de ces modèles dans le cas de vitesses de vents inférieures à 3.6 m s<sup>-1</sup>, résultait en l'absence de flux, et donc en une sous-estimation des flux dans les systèmes de petite taille. La chambre flottante permet donc de directement estimer le  $k$ , ce qui demeure un défi de par la complexité des interactions entre les phénomènes chimiques et physiques. En mesurant directement les flux de CO<sub>2</sub> avec une chambre flottante et un analyseur de gaz portatif (EGM), ainsi que son écart de saturation par la technique des *head-space*, il est possible d'estimer le  $k$  du CO<sub>2</sub> par l'équation suivante :

$$k_{CO_2} = \frac{f_{CO_2}}{\Delta_{CO_2}} \quad (3)$$

Où  $k_{CO_2}$  est le coefficient de transfert du CO<sub>2</sub>,  $f_{CO_2}$  les flux de CO<sub>2</sub> obtenus avec la chambre flottante. La valeur du coefficient de transfert du CO<sub>2</sub> pourra par la suite être utilisée pour estimer celui du CH<sub>4</sub> et du N<sub>2</sub>O en faisant une mise à l'échelle de Schmidt (Cole et Caraco, 1998; Wanninkhof, 1992) :

$$\frac{k_{Gaz_1}}{k_{Gaz_2}} = \left( \frac{Sc_{Gaz_1}}{Sc_{Gaz_2}} \right)^n \quad (4)$$

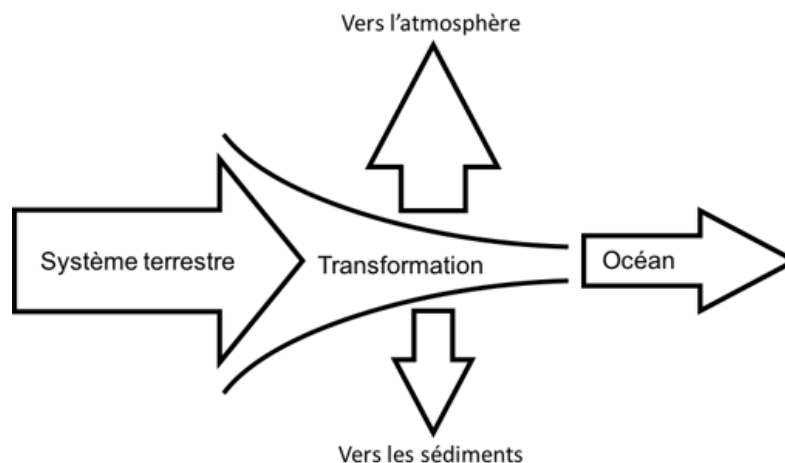
$$k_{Gaz_1} = k_{Gaz_2} \left( \frac{Sc_{Gaz_1}}{Sc_{Gaz_2}} \right)^n \quad (5)$$

Où  $k$  est le coefficient de transfert des gaz utilisés, et  $Sc$  le nombre de Schmidt du gaz en question calculé à partir de la température (°C) de l'eau au site (Jähne et al, 1987; Wanninkhof, 1992).

### 1.3 Le rôle des rivières dans la dynamique des gaz à effet de serre

Les rivières, à l'instar des lacs et réservoirs, sont une part importante du budget global du carbone (C) (Cole et al., 2007; Tranvik et al., 2009) et de l'azote (N) (Harrison et al., 2009; Maranger et al., 2018; Mulholland et al., 2008) en jouant quatre rôles dans les cycles biogéochimiques du C et du N. Elles i) transportent une partie des nutriments entre la terre et l'océan, ii) séquestrent ces mêmes nutriments, iii) les transforment et iv) émettent le produit final de ces transformations vers l'atmosphère sous forme de gaz à effet de serre (Tranvik et al., 2009). Les rivières sont donc des tuyaux de transport entre différents écosystèmes, des puits d'enfouissements, des réacteurs de transformations biogéochimiques et enfin des cheminées vers l'atmosphère (Cole et al., 2007; Maranger et al., 2018; Tranvik et al., 2009) (**Figure 1.2**, p. 26). Grâce à la dynamique particulière des rivières, une partie du carbone est donc perdue vers l'atmosphère sous forme de CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> (Cole et al., 2007) et une partie de l'azote sous forme de N<sub>2</sub>O (Schlesinger et al., 2006).

Les émissions importantes de GES par les rivières peuvent aussi provenir des GES produits au sein du bassin versant (ex. dans les sols, les lacs), et transportés jusqu'à elles (Mulholland et al., 2008) ou à une augmentation de la production *in situ* de GES dans le système principal qu'est la rivière.



**Figure 1.2** : Les quatre rôles joués par les rivières sur les cycles biogéochimiques. Les rivières sont capables de transporter, transformer, séquestrer et émettre différentes formes de C, N et P (inspiré de Tranvik et al., 2009). L'entonnoir représente les rivières, et les flèches représentent les sources et puits ultimes du carbone et de l'azote.

Les rivières seraient responsables à elles seules de l'émission de  $1.8 \text{ PgC a}^{-1}$  sous forme de  $\text{CO}_2$  (80% des émissions de  $\text{CO}_2$  provenant de sources aquatiques d'eau douce : milieux humides, lacs et rivières) ; de  $26.8 \text{ Tg CH}_4 \text{ a}^{-1}$  (10% des émissions globales des milieux humides, lacs et rivières) et de  $1.26 \text{ TgN a}^{-1}$  sous forme de  $\text{N}_2\text{O}$  (Kroeze et al., 2005; Raymond et al., 2013; Stanley et al., 2016). Les mesures des  $\Delta$  de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{N}_2\text{O}$  en rivières fluctuent entre la sursaturation, lorsque l'eau est plus concentrée en gaz que l'air, l'équilibre à l'interface air-eau et la sous-saturation lorsque l'atmosphère est plus riche en gaz que l'eau. La concentration moyenne de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{N}_2\text{O}$  dans l'atmosphère est de respectivement 412 ppm, 1.8 ppm et 0.33 ppm (Jia et al., 2019) (**Tableau 1.1**, p. 23). Dans plusieurs études se concentrant sur les trois gaz dans des rivières autour du monde (**Tableau 1.2**, p. 29), il a été observé que le  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{N}_2\text{O}$  dissous fluctuaient entre, respectivement  $31\,000 \text{ nmol L}^{-1} - 509\,000 \text{ nmol L}^{-1}$ ,  $20 - 20\,000 \text{ nmol L}^{-1}$  et  $2.5 - 48 \text{ nmol L}^{-1}$  (**Tableau 1.2**, p. 29). Nous avons déjà montré que les rivières, à elles seules sont responsables d'un important pourcentage d'émissions de GES. Et ici nous démontrons la grande variabilité de concentrations de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{N}_2\text{O}$ , avec respectivement des variations de 2, 3 et 1 ordres de grandeur dans les rivières autour du monde (**Tableau 1.2**, p. 29). Les différentes études (**Tableau 1.2**, p. 29) prenaient place dans différents pays mais surtout différentes conditions environnementales. Plusieurs d'entre elles étaient situées dans des zones très anthropisées (Borges et al., 2018; Hu et al., 2018; Huang et al., 2015), tandis que d'autres avaient pour sites des rivières plus naturelles, en zone boréale par exemple (Silvennoinen et al., 2008), expliquant les grandes variations de concentrations et émissions.

Les rivières seraient responsables à elles seules de l'émission de  $1.8 \text{ PgC a}^{-1}$  sous forme de  $\text{CO}_2$  (80% des émissions de  $\text{CO}_2$  provenant de sources aquatiques d'eau douce : milieux humides, lacs et rivières) ; de  $26.8 \text{ Tg CH}_4 \text{ a}^{-1}$  (10% des émissions globales des milieux humides, lacs et rivières) et de  $1.26 \text{ TgN a}^{-1}$  sous forme de  $\text{N}_2\text{O}$  (Kroeze et al., 2005; Raymond et al., 2013; Stanley et al., 2016). Les mesures des  $\Delta$  de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{N}_2\text{O}$  en rivières fluctuent entre la sursaturation, lorsque l'eau est plus concentrée en gaz que l'air, l'équilibre à l'interface air-eau et la sous-saturation lorsque l'atmosphère est plus riche en gaz que l'eau. La concentration moyenne de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{N}_2\text{O}$  dans l'atmosphère est de respectivement 412 ppm, 1.8 ppm et 0.33 ppm (Jia et al., 2019) (**Tableau 1.1**, p. 23). Dans plusieurs études se concentrant sur les trois gaz dans des rivières autour du monde (**Tableau 1.2**, p. 29), il a été observé que le  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{N}_2\text{O}$  dissous fluctuaient entre,

respectivement  $31\,000\text{ nmol L}^{-1}$  –  $509\,000\text{ nmol L}^{-1}$ ,  $20\text{ – }20\,000\text{ nmol L}^{-1}$  et  $2.5\text{ – }48\text{ nmol L}^{-1}$  (**Tableau 1.2**, p. 29). Nous avons déjà montré que les rivières, à elles seules sont responsables d'un important pourcentage d'émissions de GES. Et ici nous démontrons la grande variabilité de concentrations de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{N}_2\text{O}$ , avec respectivement des variations de 2, 3 et 1 ordres de grandeur dans les rivières autour du monde (**Tableau 1.2**, p. 29). Les différentes études (**Tableau 1.2**, p. 29) prenaient place dans différents pays mais surtout différentes conditions environnementales. Plusieurs d'entre elles étaient situées dans des zones très anthropisées (Borges et al., 2018; Hu et al., 2018; Huang et al., 2015), tandis que d'autres avaient pour sites des rivières plus naturelles, en zone boréale par exemple (Silvennoinen et al., 2008), expliquant les grandes variations de concentrations et émissions.

**Tableau 1.2 :** *Résumé des résultats obtenus pour différentes études portant sur les trois GES dans des rivières du monde.* Belg = Belgique ; Rép Tch = République Tchèque ; Chine T = Chine (province de Tianjin) ; Chine H = Chine (province de Hubei) ; Fin = Finlande ; R. = Rivière ; R.s = Rivières ; Ru = Ruisseau ; 1 = Borges et al., 2018 ; 2 = Hlaváčová et al., 2006 ; 3 = Hu et al., 2018 ; 4 = Huang et al., 2015 ; 5 = Laini et al., 2011 ; 6 = Qu et al., 2017 ; 7 = Silvennoinen et al., 2008 ; 8 = Teodoru et al., 2015

Région	Climat	Système	Période d'échantillonnage	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	Référence
Belg	T	R. La Meuse	Saisonnier	2004 ± 912 ppm	422 ± 339 nmol L <sup>-1</sup>	197 ± 88 %	1
		R. Ourthe	Saisonnier	nd	66 ± 37 nmol L <sup>-1</sup>	136 ± 22 %	1
		R. Geer	Saisonnier	nd	6709 ± 2249 nmol L <sup>-1</sup>	1406 ± 1390 %	1
		R. Colonster	Saisonnier	nd	20 ± 15 nmol L <sup>-1</sup>	127 ± 30 %	1
Rép Tch	C	Ru Sitka	Été	3.68 ± 300 (mg m <sup>-2</sup> j <sup>-1</sup> )	16.0 ± 3.4 mg m <sup>-2</sup> j <sup>-1</sup>	1.7 ± 0.2 mg m <sup>-2</sup> j <sup>-1</sup>	2
Chine T	CT	R.s de drainage	Saisonnier	38.1 ± 8.6 mmol L <sup>-1</sup>	1.3 ± 1.2 mmol L <sup>-1</sup>	47.9 ± 24.4 nmol L <sup>-1</sup>	3
			Saisonnier	203.6 ± 41.8 %	43769.4 ± 37451.5 %	527.2 ± 392.4 %	3
			Saisonnier	830.9 ± 418.1 mmol m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	70.5 ± 67.4 mmol m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	1860.3 ± 1635.9 nmol m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	3
		R.s naturelles	Saisonnier	530.7 ± 286.3 mmol m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	11.5 ± 11.6 mmol m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	1178.0 ± 1257.4 nmol m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	3
Chine H	S	R. Xiangxi	Saisonnier	0.4 ± 0.6 mmol m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	0.01 ± 0.009 mmol m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	0.5 ± 0.2 mmol m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	4
Italie	C	R. Pò	Été	669.2 mM	136.7 nM	366.3 nM	5
Tibet	CF	R.s Indus, Yarlung Tsangpo, Yangtze et Yellow	Printemps et été	864 uatm	6.3 uatm	0.2 uatm	6
			Printemps et été	3452 mgC m <sup>-2</sup> j <sup>-1</sup>	26.7 mgC m <sup>-2</sup> j <sup>-1</sup>	0.2 mgN m <sup>-2</sup> j <sup>-1</sup>	6
			Saisonnier	890 ± 89 %	15440 ± 1420 %	264 ± 27 %	7
Fin	B	R. Temmesjoki	Saisonnier	22800 ± 2200 mgC m <sup>-2</sup> j <sup>-1</sup>	19 ± 1.7 mgC m <sup>-2</sup> j <sup>-1</sup>	2.2 ± 0.4 mgN m <sup>-2</sup> j <sup>-1</sup>	8
			Saison des pluies et sèche	2639 ppm	769 nmol L <sup>-1</sup>	7.2 nmol L <sup>-1</sup>	8
			Saison des pluies et sèche	3852 ppm	381 nmol L <sup>-1</sup>	6.7 nmol L <sup>-1</sup>	8
Zambie	TR	R. Kafue	Saison des pluies et sèche	955 ppm	150 nmol L <sup>-1</sup>	6.5 nmol L <sup>-1</sup>	8
		R. Mazoe	Saison des pluies et sèche	1402 ppm	200 nmol L <sup>-1</sup>	7.3 nmol L <sup>-1</sup>	8
		R. Luangwa	Saison des pluies et sèche	13351 ppm	19328 nmol L <sup>-1</sup>	2.7 nmol L <sup>-1</sup>	8
		R. Shire	Saison des pluies et sèche	3000 ppm	400 nmol L <sup>-1</sup>	6.2 nmol L <sup>-1</sup>	8
		R. Lunga	Saison des pluies et sèche	2000 ppm	514 nmol L <sup>-1</sup>	7.5 nmol L <sup>-1</sup>	8

## **1.4 Facteurs spatio-temporels qui influencent la dynamique des gaz à effet de serre en rivière**

Deux types de facteurs principaux vont impacter la capacité d'une rivière à agir sur les grands cycles biogéochimiques (i.e. transporter, séquestrer, transformer et émettre) (Tranvik et al., 2009 ; Maranger et al., 2018). Premièrement des facteurs spatiaux, comme l'utilisation du territoire (ex. urbanisation, agriculture) ou encore les changements de débit dûs aux changements de taille de la rivière. Ensuite, des facteurs temporels qui découlent des changements saisonniers, notamment en climat tempéré. Les différentes saisons agissent spécialement sur la température de l'eau et le régime hydrique de la rivière. On peut observer une alternance entre des périodes de crue au printemps ou à l'automne durant lesquelles le débit, la vitesse et le niveau de l'eau sont plus importants à cause des pluies et de la fonte des neiges, et des périodes d'étiage où le débit, la vitesse et le niveau de l'eau sont à leur minimum à cause de sécheresses et de la chaleur. De plus, les rivières dans certaines zones tempérées sont sujettes à un recouvrement par la glace durant l'hiver. Toutes ces variations influencent positivement ou négativement la production et l'émission des GES (**Figure 1.3**, p. 34).

### **1.4.1 Les facteurs spatiaux**

#### **1.4.1.1 L'utilisation du territoire dans le bassin-versant**

Les éléments (C, N, P) à l'origine de la formation des GES riverains proviennent principalement de sources diffuses dans le bassin-versant d'une rivière (Carpenter et al., 1998). Ces sources incluent l'agriculture à cause de l'ajout de fertilisants, l'élevage, qui produit des déchets organiques, ou encore l'urbanisation qui engendre le rejet d'eaux souillées (Carpenter et al., 1998) (**Figure 1.3**, p. 34). Ces activités stimulent les apports en azote inorganique dissous (NID :  $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$  et  $\text{NH}_4^+$ ), le P et en MO (Beaulieu et al., 2009; Borges et al., 2018) dans les rivières. L'augmentation de ces apports en C et en éléments nutritifs est à l'origine de l'eutrophisation des systèmes aquatiques (Smith et al., 1999). L'eutrophisation est le procédé par lequel les écosystèmes aquatiques deviennent plus riches en nutriments qui, habituellement, limitent la production

primaire dans le milieu (N et P). Cet enrichissement en azote et phosphore peut alors avoir un impact sur les sources de carbone, typiquement autochtones. L'ajout de N et P dans les systèmes lenticques entraîne donc une plus grande sursaturation des rivières en GES (Kroeze et al., 2005 ; Raymond et al., 2013 ; Stanley et al., 2016) car la respiration microbienne est augmentée, l'O<sub>2</sub> devient plus rare donc les zones anoxiques plus nombreuses et importantes, favorisant les processus comme la méthanogenèse et la dénitrification. L'augmentation du pourcentage d'agriculture dans le bassin-versant d'une rivière est directement liée à une augmentation de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Beaulieu et al., 2009), plus généralement de NID et conséquemment de GES (Borges et al., 2018). Il a été montré dans une étude de 2018 dans la rivière La Meuse, que les concentrations de NID et de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>O étaient significativement plus élevées pour des sites en milieu agricole que pour des sites en milieu forestier (Borges et al., 2018). Des rivières non impactées par l'humain montrent des concentrations plus faibles de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>O que des rivières drainant des eaux usées (Beaulieu et al., 2011; Hu et al., 2018).

#### 1.4.1.2 L'augmentation du débit naturel causé par les changements de taille de la rivière

Une rivière n'est pas statique dans le temps et dans l'espace. À un instant  $t$ , le débit est différent d'amont en aval à cause des tributaires qui s'y déversent. L'ordre de Strahler est une classification du réseau hydrographique. Une augmentation de cet ordre pour une rivière représente un accroissement de débit significatif pour le système. En effet, une rivière change d'ordre de Strahler au niveau d'une zone de confluence de même ordre. C'est-à-dire qu'une rivière d'ordre 4 qui a un tributaire d'ordre 4 va devenir un ordre 5 au moment de la confluence de ces deux masses d'eau (Strahler, 1957).

Plusieurs études ont montré que l'accroissement de l'ordre de Strahler d'une rivière est synonyme de diminution de la concentration ou de l'écart de saturation en GES (Borges et al., 2018; Crawford et al., 2013; Mwanake et al., 2019; Turner et al., 2015), ce qui pourrait être imputable à un effet de dilution. À contrario, d'autres études dans des rivières de plus grande importance ont montré une augmentation de la concentration en GES avec une augmentation de l'ordre de la rivière (Borges et al., 2019; Teodoru et al., 2015). Un effet de dilution n'est possible qu'à partir du moment où les nouveaux apports ne compensent pas pour les pertes atmosphériques ou que les intrants sont moins concentrés en GES, ce qui est très dépendant de l'utilisation du territoire dans les sous-bassins

versants de la rivière étudiée. De plus, la saturation en gaz d'une rivière est liée à des phénomènes biologiques et chimiques comme nous l'avons décrit précédemment, mais aussi à des phénomènes physiques comme, par exemple, les turbulences à l'interface air-eau, ces derniers étant liées au débit (Jähne et al., 1987; Wanninkhof, 1992). En d'autres termes, lorsque le débit d'une rivière est plus grand, cela cause une plus grande turbulence à la surface de l'eau. Plus de turbulence résulte en de plus grandes pertes de GES car ces derniers sont émis vers l'atmosphère, et donc la saturation en gaz diminue dans la rivière. Finalement une plus grande évaporation de GES réduisant leur saturation entraîne une diminution des flux dans le cas où les gaz ne sont pas produits à la même vitesse qu'ils sont émis.

### **1.4.2 Les facteurs temporels**

Dans les rivières situées en zones tempérées, les variations temporelles les plus importantes sont dues aux saisons. Ces dernières modifient deux variables : la température de l'eau et le débit de la rivière, deux variables particulièrement importantes pour la dynamique des GES (Kaushal et al., 2008) (**Figure 1.3**, p. 34). En effet, en été et en hiver le débit est minimal et les températures sont à leur extrême. À contrario au printemps et à l'automne les températures sont moyennes mais les débits sont maximums à cause de la fonte des neiges et des fortes pluies. Chaque saison a ses spécificités et influence donc les trois GES de façon différente.

#### **1.4.2.1 Les variations de température**

Plusieurs études ont montré qu'une température de l'eau plus chaude influence positivement les concentrations de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{N}_2\text{O}$  (Borges et al., 2018; Hu et al., 2018), et négativement celles de  $\text{CO}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}$  (Baulch et al., 2011; Huang et al., 2015), on remarque donc que dans le cas du  $\text{N}_2\text{O}$ , l'influence de la température n'est pas claire. Une température plus chaude de l'eau augmente la respiration microbienne et limite la dissolution des gaz, notamment de l'oxygène. Si on ajoute à cela des apports d'éléments nutritifs (N et P) dans le système, on observe une augmentation de la production primaire et donc des apports de MO autochtones (Borges et al., 2018; Brooker et al., 2014; Smith et al., 1999). De ce fait, la respiration microbienne augmente limitant la présence d' $\text{O}_2$ .

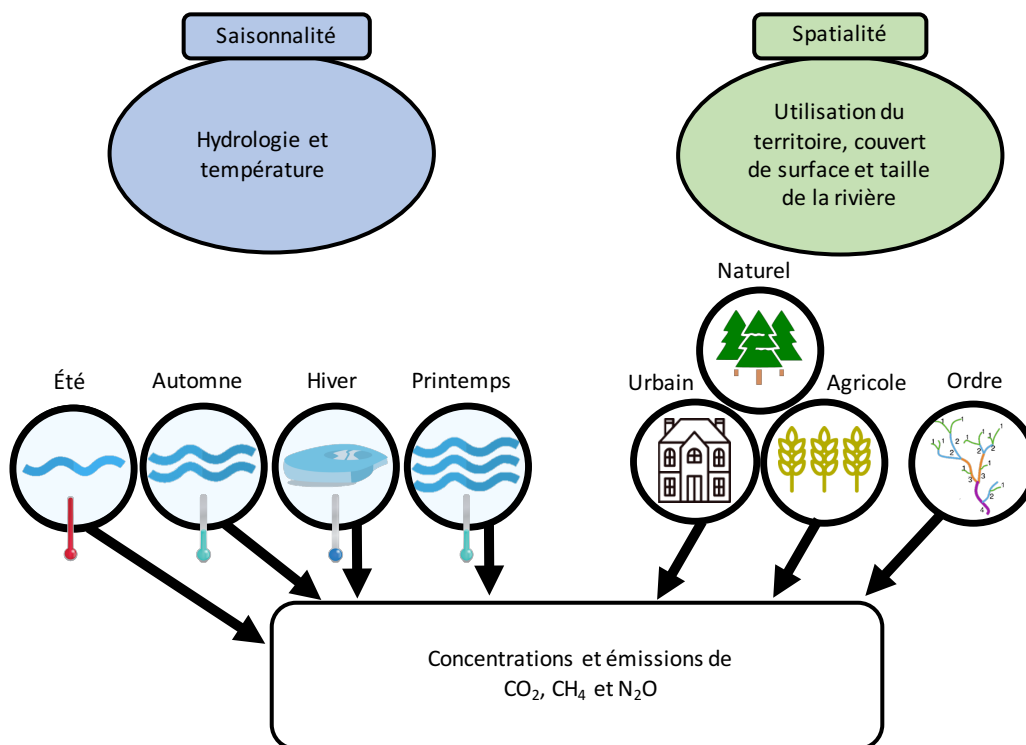


On peut alors observer une augmentation de l'anoxie et donc de zones propices à la méthanogenèse et la dénitrification favorisant la formation de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{N}_2\text{O}$  (Delwiche, 1970; Smith et al., 1999; Stanley et al., 2016). Cependant, l'augmentation de la production primaire durant les périodes plus chaudes expliquerait de plus faibles concentrations de  $\text{CO}_2$  (Huang et al., 2015; Meyers, 1997). Les températures plus froides de l'hiver entraînent de plus fortes concentrations de  $\text{CO}_2$ , car il y a moins de phytoplancton et par conséquent de production primaire réalisée dans l'eau (Huang et al., 2015; Meyers, 1997; Silvennoinen et al., 2008). Le fait qu'il y ait peu de phytoplancton dans l'eau limite l'utilisation du  $\text{NH}_4^+$ , ce qui le rend disponible pour la nitrification. De plus, l' $\text{O}_2$  se diffuse mieux à faible température, ce qui favorise d'autant plus les processus réalisés en aérobie comme la nitrification, expliquant des concentrations plus élevées de  $\text{N}_2\text{O}$  en hiver (Baulch et al., 2011; Huang et al., 2017; Massé et al., 2019; Soued et al., 2016).

#### 1.4.2.2 Les variations de débit

Le débit exprime le transport de l'eau, en volume par unité de temps ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ). Un fort débit implique un niveau d'eau élevé et souvent des vitesses du courant plus élevées et inversement pour les faibles débits. Les différences de débit impliquent aussi des variations dans la capacité des rivières à transporter, transformer et émettre les GES. En période de crue, l'eau ruisselle et lessive les sols du bassin-versant et transporte donc plus de nutriments et de gaz produits dans les sols vers les rivières (Kaushal et al., 2014; Raymond et al., 2016). Ces dernières vont alors devenir des « cheminées » de gaz vers l'atmosphère alimentées par l'augmentation des turbulences à la surface de l'eau causée par les débits plus grands. De plus, une vitesse de courant plus grande limite les transformations au sein du système (Kaushal et al., 2014; Raymond et al., 2016). À contrario, de plus faibles débits transportent moins de nutriments et de gaz, mais augmentent le temps de résidence de l'eau (TRE) et permet plus de transformations des nutriments (Maranger et al., 2018; Saunders et Kalff, 2001). De plus, les faibles turbulences à l'interface air-eau durant les périodes d'étiage vont créer une barrière physique isolante, limitant la vitesse d'évasion des gaz présents dans l'eau, vers l'atmosphère. Cela peut alors expliquer de plus importantes concentrations ou saturations de GES dans les rivières, mais de plus faibles émissions durant l'été (Borges et al., 2018). La tendance sera donc à un stockage plus important, et à des émissions plus faibles, les

transferts de GES vers l'atmosphère étant reportés dans le temps, lorsque la barrière physique entre l'eau et l'air sera rompue. L'hiver, comme l'été, est une période d'étiage couplée à la présence de glace, ce qui permet aussi l'isolation du système et l'accumulation des GES. De surcroît, la présence de glace limite la pénétration de la lumière et ainsi la photosynthèse, expliquant de plus grandes concentrations de  $\text{CO}_2$ . De plus, le  $\text{NH}_4^+$  étant plus disponible, le  $\text{N}_2\text{O}$  peut être produit par la nitrification durant l'hiver (Silvennoinen et al., 2008).



**Figure 1.3 :** Représentation graphique des variables spatio-temporelles qui influencent la dynamique du  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{N}_2\text{O}$  en rivière. À gauche on retrouve les variables influencées par les saisons, avec la température et les changements hydriques. À droite on retrouve les variables spatiales, à savoir l'utilisation du territoire, qui peut être l'urbanisation, l'agriculture (ex. élevage et cultures) ainsi que des couverts de surface dits naturels donc plus forestier et moins impactés par les activités humaines et finalement la taille de la rivière.

### 1.4.3 Covariation des gaz à effet de serre

Les variables que nous avons décrites précédemment (i.e. température de l'eau, débit, taille de la rivière et utilisation du territoire) influencent les trois gaz de façon différentielle. Mais certaines caractéristiques étaient communes à plusieurs gaz, notamment la température de l'eau. Une hausse de la température diminue la disponibilité en  $O_2$  ce qui favorise la méthanogenèse et la dénitrification et avantage le couplage du  $CH_4$  et du  $N_2O$  (Beaulieu et al., 2011; Stanley et al., 2016). Des températures plus froides augmentent la dissolution de l' $O_2$  permettant la respiration aérobie et la nitrification et donc la covariation du  $CO_2$  et du  $N_2O$  (Silvennoinen et al., 2008, Soued et al., 2016). Nous voyons donc que des combinaisons de certaines variables vont favoriser le couplage de certains gaz plus que d'autres et l'émission de ces derniers vers l'atmosphère. Encore peu d'études s'intéressent à cet aspect; Borges et al. (2018) ont montré une corrélation positive entre  $CO_2$  et  $CH_4$ , tout comme Teodoru et al. (2015) malgré que la relation fût plus faible. Cependant peu d'information était reliée à l'aspect du couplage entre les trois différents gaz. Pourtant, la dynamique de ces trois gaz ainsi que leur capacité à être associée en fonction des conditions environnementales peut mener à un accroissement plus important de l'index de PRG total d'un écosystème, c'est-à-dire provoquer, à terme, un effet de serre plus important. L'étude de cette composante est donc importante dans un contexte d'augmentation des concentrations de ces GES dans l'atmosphère.

## 1.5 Objectifs de l'étude

Le but de la présente étude est d'identifier les principaux facteurs influençant les variations spatio-temporelles de concentrations et d'émissions du CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>O, et donc de documenter les concentrations et émissions des GES dans une rivière tempérée. Notre étude a pour but de mieux comprendre l'effet des variations de débit et de température liées aux saisons, entraînées par l'utilisation du territoire et comment les gaz covarient dans cette instance.

Le premier objectif est de déterminer les conséquences d'un gradient d'utilisation du territoire sur la dynamique conjointe des GES. En effet, de nombreuses études considèrent les changements d'utilisation du territoire sur les rivières, mais peu d'entre elles étudient les trois gaz simultanément (**Tableau 1.2**, p. 29), et le long d'un continuum. En effet, le continuum permet d'observer l'évolution de l'écart de saturation et des émissions, de plus cela est plus intégrateur des événements climatiques et humains que subit la rivière. Cela permet d'apprécier les effets du changement de débit grâce aux saisons, mais aussi simplement dans le régime « naturel » de la rivière.

Le second objectif est de caractériser les effets des changements saisonniers sur la saturation et l'émission des trois GES. Une fois de plus, la saisonnalité est un thème de plus en plus abordé dans les études sur les GES, cependant encore peu d'études prennent pour sujet des rivières entièrement ou presque recouvertes par la glace durant l'hiver. Cette caractéristique est pourtant intéressante, car elle apporte des variations hydrologiques extrêmes entre chacune des saisons avec l'alternance entre des périodes d'étiage et de crue. De plus, la plupart des études disponibles focalisent sur l'été, une période pendant laquelle les débits et par conséquent les coefficients d'échange gazeux sont au plus faible. L'étude de l'effet des différences annuelles de régimes hydriques sur les GES reste encore rare malgré son intérêt dans la composante physique qui accompagne l'étude des GES.

Finalement, mon dernier objectif est de mieux comprendre les processus régionaux qui influencent la dynamique et la covariation des GES en rivière. Les gradients d'utilisation du territoire ainsi que les variations apportées par les saisons font varier la saturation et les émissions de GES le long des rivières. Il y a de plus en plus d'études en milieu fluvial, qui considèrent ces trois gaz simultanément (**Tableau 1.2**, p. 29), cependant les corrélations entre eux sont très rarement explorées (Borges et al., 2018, Teodoru et al., 2015), d'autant plus si on ajoute une composante saisonnière avec couverture de glace hivernale. Cela nous apparaissait comme un point très intéressant, car plusieurs

variables agissent de la même façon sur plusieurs des gaz, cela signifie qu'ils peuvent être influencés par les mêmes conditions environnementales. Une association de conditions favorables à deux ou trois de ces gaz peut représenter de plus grandes émissions conjointes de ces derniers vers l'atmosphère et donc un risque d'accroissement plus intense de l'effet de serre durant une même période de l'année. Dans un contexte de changements climatiques, où l'on s'attend à des hivers plus doux, des pluies plus intenses ou encore des périodes de sécheresse plus longues, la compréhension des variations spatio-temporelles à l'origine de possibles augmentations des émissions de GES est un point important à alimenter dans les connaissances actuelles sur les GES.

## **Chapitre 2 : Comment les gaz à effet de serre sont couplés au travers des saisons dans une grande rivière tempérée ?**

## **Contribution des co-auteurs de l'article**

L'article présenté au chapitre 2 de ce mémoire a été réalisé grâce aux contributions des différents auteurs, énumérés ci-bas :

Galantini, L., Lapierre, J.-F., Maranger R.

How are greenhouse gases coupled across seasons in a large temperate river?

- Galantini, L. : collecte des données sur le terrain, analyses en laboratoire, analyse et interprétation des données, rédaction de la première version de cet article et modifications subséquentes ;
- Lapierre, J.-F. : création du design d'échantillonnage avec Maranger, R., contribution à l'analyse et l'interprétation des données, révisions et commentaires sur les différentes versions de l'article ;
- Maranger R. : création du design d'échantillonnage avec Lapierre, J.-F., contribution à l'interprétation des données, rédaction finale

# **How are greenhouse gases coupled across seasons in a large temperate river?**

Auteurs : Lisa Galantini<sup>1</sup>, Jean-François Lapierre<sup>1</sup>, Roxane Maranger<sup>1</sup>

Article soumis au journal *Ecosystems* et en processus de révision.

<sup>1</sup> Département de Sciences Biologiques, Université de Montréal. Groupe de Recherche Interuniversitaire en Limnologie (GRIL), Montréal (QC), Canada.



## 2.1 Abstract

Rivers are known to emit large amounts of greenhouse gases (GHGs) globally, however, few studies have looked at the interacting influence of land use, within river features, and hydrology on the coupled dynamics of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), methane (CH<sub>4</sub>) and nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) across seasons at regional scales. Here, we measured CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O concentrations and fluxes along a 146.6 km stretch of the main stem of a large north temperate river, with a change in geology resulting in shift in land use once per season for three consecutive years. Overall concentrations were influenced by land use, with highest concentrations of all gases found in the lower reaches where urban and agricultural activity are most intensive. Strong seasonal differences in gas concentrations were observed: CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O were higher overall under ice during winter, whereas CH<sub>4</sub> was highest during summer. The river was always supersaturated in CH<sub>4</sub> whereas N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> were occasionally undersaturated, particularly during the summer low flow period in pristine upper reaches. Sites of major confluence had the highest emissions, acting as vents. However, spatial variability was minimized during periods of high flow when the river acted like a pipe. This suggests that how major gases are coupled is largely a function of differential processes across seasons. Although land use influenced the spatial variability in concentrations along the river, seasonal changes in temperature influenced the relative importance of the different gases, and hydrology mediated where they were produced as well as their overall concentrations and emissions.

**Keywords:** carbon dioxide, methane, nitrous oxide, rivers, greenhouse gases, biogeochemistry, seasons, hydrology.

## 2.2 Introduction

Rivers are major sites of greenhouse gas emissions and contribute to the global flux of carbon dioxide, methane, and nitrous oxide (Butman and Raymond, 2011; Kroeze et al., 2005; Raymond et al., 2013; Stanley et al., 2016). However studying the three gases simultaneously along a river continuum across seasons remains rare and as such understanding the factors that influence their covariation, poorly understood. Greater GHGs fluxes to the atmosphere are often the result of direct and indirect effects of anthropogenic activities (Beaulieu et al., 2009; Canadell et al., 2007; Carpenter et al., 1998) such as changes in land use, hydrology, and climate, which increase carbon (C), nitrogen (N) and phosphorus (P) inputs to rivers from their watershed (Battin et al., 2009; Howarth et al., 1996; Wilson and Xenopoulos, 2009). Indeed, the interaction of hydrology and land use not only influences the flow of C and nutrients (Findlay et al., 1996; Findlay, 2005; Goyette et al., 2019), but also the biogeochemical transformation pathways that determine where and when these GHGs are produced (Bernhardt et al., 2018). Therefore, rivers may act as a pipe transporting materials between different ecosystems (i.e. from lands to oceans) or as a processor transforming nutrients making available different forms of them or making GHGs (Cole et al., 2007; Maranger et al., 2018; Tranvik et al., 2009). Rivers also act as vents, where GHGs produced within the system and those entering from the watershed, are lost to the atmosphere.

CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub>O are produced through different microbial transformation pathways, which are often influenced by similar environmental conditions. However, important differences in their respective cycles exist and could result in a greater or lesser production and consumption of different gases. CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in rivers are produced by microbial degradation of organic matter (OM) either in the soils of the surrounding watershed that enter through ground or surface flow or within the river itself (Cole et al., 2007; Cole and Caraco, 2001; Tank et al., 2018). Factors that increase the production of both C gases include high organic matter (OM) inputs, its bioavailability, high rates of primary productivity, nutrient enrichment, and warmer temperatures (DelSontro et al., 2018; Smith et al., 1999; Stanley et al., 2016). In terms of temperature effects, CH<sub>4</sub> production is expected to increase at a relatively faster rate than CO<sub>2</sub> as methanogenesis has a higher activation energy than heterotrophic respiration (Yvon-Durocher et al., 2014), thus becoming more important with climate warming. Furthermore, CH<sub>4</sub> is produced under highly reduced conditions in aquatic

ecosystems, typically in anoxic sediments (Bastviken et al., 2004; Rudd and Hamilton, 1978; Stanley et al., 2016), whereas CO<sub>2</sub> production is highest under oxic conditions, and occurs throughout the water column as well as sediments. CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> are often coupled in carbon rich landscapes across large spatial scales (Campeau et al., 2014; Striegl et al., 2012; Whiting and Chanton, 2001), yet they may become uncoupled at finer scales. For example, high rates of primary productivity may result in CO<sub>2</sub> undersaturation, but increased biomass production will fuel methanogenesis (Bartosiewicz et al., 2016) resulting in a temporal mismatch of concentrations.

N<sub>2</sub>O production is generated under both oxic and anoxic conditions via nitrification and denitrification, respectively. N<sub>2</sub>O is a by-product of nitrification, a chemoautotrophic process that requires high concentrations of ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) (Wrage et al., 2001), whereas denitrification, a heterotrophic process requiring nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) and OM (Cornwell et al., 1999; Seitzinger and Kroeze, 1998; Wrage et al., 2001). A sequence of transformations is at the origin of N<sub>2</sub>O production. The N<sub>2</sub>O acts as an electron acceptor with dinitrogen production as the final end product (Ettwig et al., 2012; Zumft, 1997). Therefore both processes are influenced by N availability and form. As such N<sub>2</sub>O can become undersaturated when N concentrations are low (Baulch et al., 2011; Soued et al., 2016) or in contrast when conditions are hypereutrophic and anoxic (Webb et al., 2019). An anoxic-oxic sediment-water interface provides ideal conditions for the coupling of nitrification with denitrification through the production and consumption of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, which may result in elevated N<sub>2</sub>O concentrations (Jenkins and Kemp, 1984; Rysgaard et al., 1994; Seitzinger, 1988). Indeed there are several conditions that may alter the relative production of N<sub>2</sub>O as well as the main C GHGs thus influencing their contribution to the overall global warming potential of the ecosystem.

Several studies have shown that the anthropogenic changes in land use that result in higher C and nutrient inputs from point and diffuse sources (Carpenter et al., 1998; Galloway et al., 2004; Wilson and Xenopoulos, 2009) also result in an increase in emissions of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O (Beaulieu et al., 2009; Reiman and Xu, 2019; Wang et al., 2018). However, few studies have considered how seasonal variations of temperature and water flow influence the coupled production and emissions of all three GHGs across spatial gradients in rivers, or evaluated their relative contribution to global warming potential. Scattered evidence on one or another gas suggests that high flow conditions,

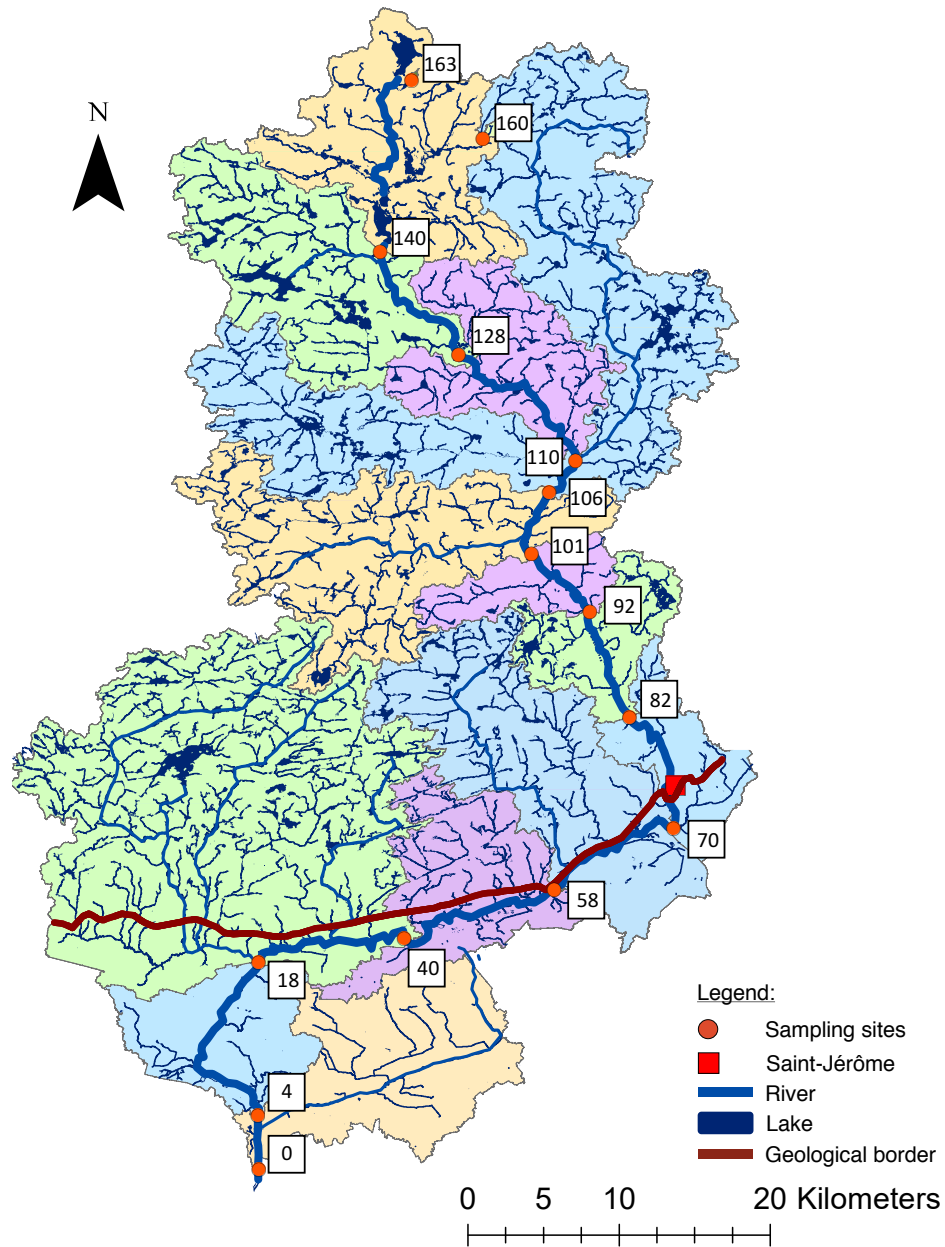
gases most likely enter from the watershed (Hotchkiss et al., 2015; Johnson et al., 2008) with the river acting primarily as a vent for terrestrial-derived GHGs. At low flow periods, increased water residence time (WRT) promotes particle settling as well as sediment-water contact that results in greater denitrification losses and impacts  $\text{N}_2\text{O}$  production (Dettmann, 2001; Saunders and Kalff, 2001), increased methanogenesis and so  $\text{CH}_4$  production (Brooker et al., 2014), as well as changes in both respiration and primary production, altering  $\text{CO}_2$  gains and losses (Bartosiewicz et al., 2016; Gagne-Maynard et al., 2017; Vourlitis et al., 2003). In temperate rivers, low flow moments occur at temperature and light extremes, both during summer and winter. Warm summer temperatures should increase the production of all three gases, but may shift their individual contributions to overall global warming potential (Bartosiewicz et al., 2016). During winter, which has been identified as a control point for nitrification with ongoing C degradation, gases tend to accumulate under ice because of restricted venting (Botrel et al., 2017; Ducharme-Riel et al., 2015; Massé et al., 2019). However our understanding of processing in rivers during winter remains limited. Temperate rivers that are seasonally ice-covered may provide the ideal conditions to study the interactions of land use, with the climatic influences of temperature and hydrology on the covariation of three main GHGs. Therefore, in this study we measured the concentrations and fluxes of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , and  $\text{N}_2\text{O}$  gases along a 146.6 km stretch of a temperate river subject to a land use gradient and ice cover across seasons to identify the main factors influencing the spatial and temporal variations in their production and consumption. This allowed us to identify upstream and downstream patterns as a function of land-use and seasonal differences in GHGs sources and dominant transformation pathways.

## 2.3 Material and methods

### 2.3.1 Study area

The *Rivière du Nord* is a 146.6 km long fifth order river that drains a 2 223 km<sup>2</sup> area of the Laurentians region, Québec, Canada (45°30'N to 46°13'N and 73°56'W to 74°35'W). Its watershed crosses two distinct geological provinces: the Canadian Shield (82% of the watershed), located in the northern upstream reaches of the river which is less inhabited, more hilly and forested, and the Saint-Lawrence Lowlands (remaining 18%) which has a higher population density, a flatter relief, and is predominantly agricultural in land use (**Figure 2.1**, p. 46). The soils of the Canadian Shield are generally very sandy and gravelly. The soils are shallow before reaching the bedrock. These are not very fertile and acidic soils, characterized by rock. Conversely, the soils of the St. Lawrence Lowlands are mainly composed of marine sediments. These sediments are often composed of more than 50% clay, they are fertile and can reach up to 90m depth before reaching the bedrock (Rutherford et al., 1978). The climate is continental subhumid of the subpolar type in the Canadian Shield and temperate in the Saint-Lawrence Lowlands. The average annual air temperature and rainfall (rain and snow) are 3.5°C and 1 169 mm and 5.2°C and 1 098 mm in the Shield and Lowland areas respectively. The annual mean flow at the headwaters of the *Rivière du Nord*, is 6 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> and 20 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> around mid-length near the city of Saint-Jérôme (45°46'27.6"N - 74°0'6.6" W) which is at the transition between the two geological provinces.

The *Rivière du Nord* was sampled once per season (summer, fall, winter, and spring) from summer 2017 to fall 2019 in order to target extremes in temperature and discharge. Summer sampling was conducted during the low flow period and spring at peak annual discharge. Winter was also a low flow period with the majority of the river covered by ice. Water samples were taken from fifteen sites along the river's main stem (**Figure 2.1**, p. 46), and often corresponded to the junction of major tributary inflows, with nine sites located in the Canadian Shield and six sites located in the Saint-Lawrence Lowlands. Each station is identified as the distance, or river km from the river mouth (river km 0) outflow which enters the Ottawa River at 45°31'4.7"N and 74°20'9.0W. In total, we sampled 140 km stretch of the river's 146.6 km length, and two more headwater streams at 160 and 163 km from the outlet.



**Figure 2.1:** Map of the Rivière du Nord watershed. The numbers represent the sampling sites in river km or the distance from the river mouth in kilometers. The different colors represent the subwatersheds of the river. The dark-red line symbolizes the shift between the two geological provinces: Canadian Shield upstream and the Saint-Lawrence Lowlands downstream.

### 2.3.2 Sample collection and chemical analyses

At each sampling site, *in situ* measurements for temperature, pH, dissolved oxygen, and conductivity were taken using a multiparameter probe (YSI 650 MDS - Yellow Spring Instruments, Ohio, United States) and average wind speed (over a measurement of several minutes), maximum wind speed, atmospheric pressure, air temperature, and altitude were recorded using a Kestrel 2500 Weather Meter. Subsurface water samples were collected in acid-washed polypropylene bottles from as far as possible from the shore, and kept cold and in the dark until further treatment. Total nitrogen (TN) and total phosphorus (TP) samples were collected directly in the field, unfiltered, in 500 mL HDPE bottles then frozen at -20°C until analysis. Samples for total dissolved nitrogen (TDN), total dissolved phosphorus (TDP) ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) and nitrates+nitrites ( $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ ) were filtered using plastic syringes equipped with PES 0.45  $\mu\text{m}$  acrodisc filters in polyethylsulfone (Sarstedt) and stored in either 500 mL HDPE bottles (TDN and TDP) or 125 mL HDPE bottles ( $\text{NH}_4^+$  and  $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ ) and frozen at -20°C until analysis. Samples for dissolved organic carbon (DOC) were filtered using plastic syringes equipped with PES 0.45  $\mu\text{m}$  acrodisc filters in polyethylsulfone (Sarstedt) directly into 40 mL amber glass vials, refrigerated at 4°C and analysed within a week.

Prior to analysis, TN and TDN samples were oxidized with persulfate, then TN, TDN and  $\text{NO}_3^-$  were all measured spectrophotometrically after cadmium reduction followed by Griess reaction (O'Dell, 1996a) while  $\text{NH}_4^+$  was measured following the indophenol blue method (O'Dell, 1996b). All nitrogen forms were analysed on a Lachat Quick-Chem 8 000 (Lachat Instruments, Loveland, United States). After persulfate digestion, TP and TDP samples were analysed using the ammonium molybdate and antimony potassium tartrate complexation method (O'Dell, 1993) on an Astoria 2 (Astoria-Pacific, Clackamas, United States). DOC measurements were made on an Aurora 1 030 TOC analyzer (IO Analytical Instruments, Texas, United States) by infrared detection following sodium persulfate oxidation (USEPA-415.1, 1974). TN, TDN, TP and TDP were measured in three analytical replicates from one bottle, whereas  $\text{NO}_3^-$ , and  $\text{NH}_4^+$ , which vary less among replicates, duplicate samples were run on a random subset of 10% of the total to assure that the coefficient of variation (CV) was less than 10% in all cases (average CV for TN, TP,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{NH}_4^+$  was 3.5, 5.5, 0.4 and 4.2 respectively). All nutrient analyses and DOC were conducted at the

Groupe de recherche interuniversitaire en limnologie (GRIL) analytical laboratory, Université de Montréal.

### 2.3.3 Gas measurements

Gas samples for CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O were air-equilibrated from water using the head-space equilibration technique (Hesslein et al., 1990) directly in the field. Two glass bottles of 1.12 L were gently filled with surface water, hermetically sealed and a 0.12 L headspace was created using a syringe to remove water replacing it with ambient air. After two minutes of vigorous shaking to ensure equilibration, three replicate gas samples were taken for N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> and injected into a 9 mL pre-evacuated glass vial sealed by an aluminium seal with a rubber septum. For CH<sub>4</sub>, the exact same procedure was used, but 20 mL samples were drawn and collected in duplicate. Two samples of ambient air were taken at each site and used specifically for variation in atmospheric N<sub>2</sub>O concentrations. Gas samples for CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O were analysed by gas chromatography (Shimadzu GC-2040 - Shimadzu Scientific Instruments, Columbia, United States) equipped with a TCD and ECD using a Poropak Q column to separate gases and CH<sub>4</sub> on a Shimadzu GC-2040 equipped with a TCD and FID detector.

First of all, fluxes of CO<sub>2</sub> were measured using an Environmental Gas Analyser (EGM-5, PP systems, Amesbury, United States) connected to a 19 L floating chamber equipped with an internal thermometer to correct for internal temperature (Campeau and del Giorgio, 2014) and an enclosed re-circulating system, which allowed us to record the change in ambient pCO<sub>2</sub> in the chamber every minute over 10 minutes. CO<sub>2</sub> fluxes were calculated as:

$$f_{CO_2} = \left( \frac{sV}{mV} \right) t \quad (1)$$

Where  $f_{CO_2}$  is CO<sub>2</sub> flux in mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>;  $s$  is the gas accumulation rate in the chamber in mmol min<sup>-1</sup>;  $V$  is the total volume of the chamber in L;  $mV$  is the molar volume of CO<sub>2</sub> as a function of the atmospheric pressure at the moment of sampling in L mol<sup>-1</sup>;  $S$  is the surface area of the chamber in m<sup>2</sup> and  $t$  is a conversion factor from minutes to day.



To calculate the CO<sub>2</sub> diffusive gas transfer velocity ( $k_{CO_2}$ ) (3), we inverted the equation for Fick's law of gas diffusion (2):

$$f_{Gas} = k_{Gas} (C_{water} - C_{eq}) \quad (2)$$

where  $k_{Gas}$  represents the gas exchange coefficient,  $C_{water}$  represents gas concentration in the water and  $C_{eq}$  represents gas concentration in the water at equilibrium.  $C_{water}$  and  $C_{eq}$  are corrected for local temperature and atmospheric pressure with Henry's law.

$$k_{CO_2} = \frac{f_{CO_2}}{KH(pCO_{2water} - pCO_{2air})} \quad (3)$$

Where  $k_{CO_2}$  is expressed in  $m\ d^{-1}$ ;  $f_{CO_2}$  is the measured of CO<sub>2</sub> fluxes between the surface water and the atmosphere in the floating chamber;  $KH$  is Henry's constant adjusted for salinity and temperature and  $pCO_{2water}$  and  $pCO_{2air}$  are the CO<sub>2</sub> partial pressure in the surface water and atmosphere respectively (in ppm).

Then, in order to compare the relative change in concentrations of the different gases across seasons, and to obtain  $k_{CO_2}$  we calculated their deviation from saturation rather than compared concentrations directly. This was expressed as  $\Delta_{gas}$  ( $\mu mol\ L^{-1}$  or  $nmol\ L^{-1}$ ), which represents the difference between gas concentration in the water relative to what that concentration would be at saturation (or equilibrium) with the atmosphere:

$$\Delta_{gas} = KH(C_{water} - C_{eq}) \quad (4)$$

We then calculated  $k_{CH_4}$  and  $k_{N_2O}$  based on  $k_{CO_2}$  using the Schmidt number of CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> ( $Sc_{CH_4}$ ,  $Sc_{N_2O}$  and  $Sc_{CO_2}$ ) as described elsewhere (Cole and Caraco, 1998; Wanninkhof, 1992):

$$\left(\frac{k_{gas_1}}{k_{gas_2}}\right) = \left(\frac{Sc_{gas_1}}{Sc_{gas_2}}\right)^n \quad (5)$$

$$k_{gas_1} = \left( \frac{Sc_{gas_1}}{Sc_{gas_2}} \right)^n k_{gas_2} \quad (6)$$

Where  $Sc$  is the Schmidt number for the gas evaluated;  $n$  is a wind speed representation that can vary between two extremes:  $-2/3$  and  $2/3$ , depending on wind speed at the site the day of sampling.

We then converted all gas concentrations to estimate a Global Warming potential (GWP) of all three gases using  $CO_2$  as the reference, expressed in a 100-years time horizon, which corresponds to a factor of 34 for  $CH_4$  and 298 for  $N_2O$  (IPCC, 2013, p. 714).

### 2.3.4 Hydraulic and Watershed features

Discharge values were available from the *Du Nord* hydrographic gauging station (federal station number: 02LC008) located in the town of Saint-Jérôme ( $45^{\circ}46'27.6''N$  -  $74^{\circ}0'6.6''W$ ) between river km 82 and 70. We calculated flow values for each site by using the areal weighted flow estimate at the gauging station measured at each specific date and extrapolated that value in relation to the areal subwatershed (SWS) area of each individual site. Subwatersheds in the *Riviere du Nord* were delineated using 1x1 meter LiDAR elevation data and ArcHydro Toolbox of ArcGIS version 10.5.1.

Much like we express gas concentrations in terms of  $\Delta$  (departure from saturation) to account for seasonal differences in temperature hence solubility, we estimated a discharge-deviation (dis-dev) value which was the site specific deviation of the flow rate at a specific sampling moment from its measured average (across multiple years and seasons). This resulted in a z-score that varied between -1 and 3 for each site, which better enabled us to test the effect of seasonal changes of hydrology within and across sites on gas dynamics.

### 2.3.5 Statistical analyses

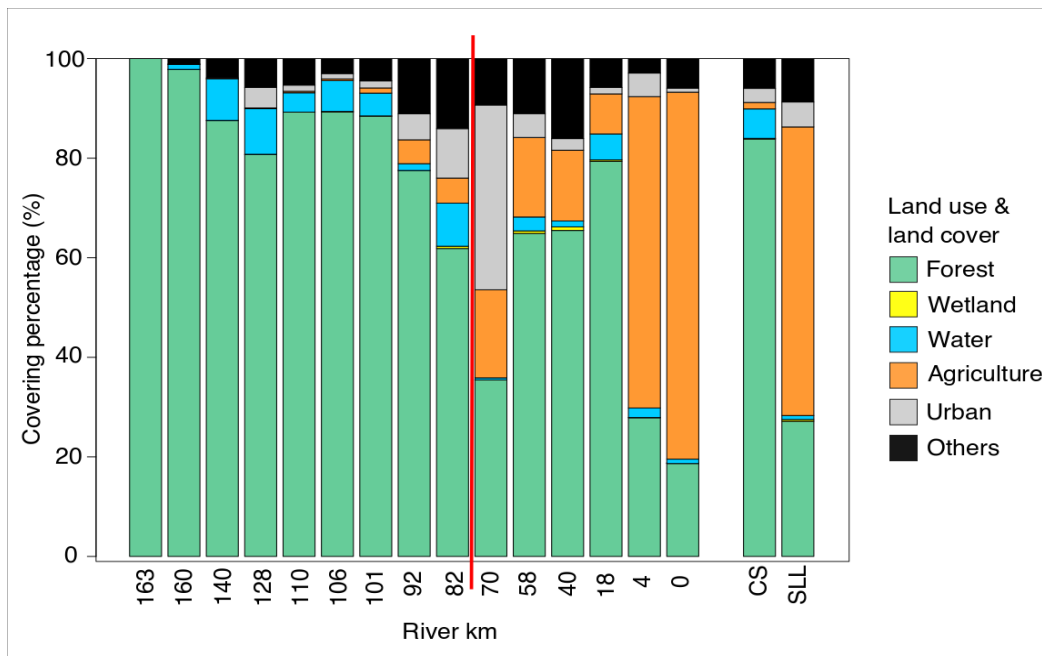
We compared seasonal averages for the three gases using Kruskal-Wallis H test with Tukey a posteriori test. We further used partial Least Squares Regression (PLSR) to determine which environmental variables were important to explain changes in GHGs concentrations. We used the

PLSR because we had multicollinearity among variables, a relatively low number of observations, and because this analysis is relatively robust with non-normal data (Goodhue et al., 2012). Although PLSR can deal with collinearity, given the strong collinearity of several of the nutrient species within our system, we only included those on the few that best represented an influence on the spatial or seasonal patterns on either or all of the gases. Finally, as the gases were close to normality, but not normally distributed, we performed a Spearman rank correlation coefficient ( $\rho$ ) test to assess how well the gases covary among themselves as a function of the season. All statistical analyses and graphs were performed in R (R 3.6.1 - R Development Core Team, 2018).

## 2.4 Results

### 2.4.1 Catchment and environmental properties

There is a change in land use and land cover in the subwatersheds for *Rivière du Nord* from forested to urban increasingly more agricultural that coincides with the change in geology from Canadian Shield (CS) (river km 163 to km 72) to Saint-Lawrence Lowlands (SLL) (river km 72 to 0) (**Figure 2.2**, p. 52). Some subwatersheds represent extremes. In the CS, forest cover dominated at >75% in eight of the nine sites sampled. There was urban land use peak about midway through the river main stem that coincided with the mid-sized city of Saint-Jérôme (~75 000 inhabitants) located between river km 70-82 where the transition between the geological provinces occurs. In the SLL agriculture represented over 60% of the land use. The most dramatic shifts in land use occurred at river km 4 and 0, where the subwatersheds were forested at < 30%.



**Figure 2.2:** Percentage of different land use and land cover types as a function of the subwatershed area changes between specific sampling sites indicated as river km along the continuum. Red line represents the mainstem transition between Canadian Shield (CS) to the left and Saint-Lawrence Lowlands (SLL) to the right. Last two columns demonstrate the sharp shift in land use between the two Geological provinces. The “Others” category represents for

the most part include forestry, various industries, quarries, landfill sites, and road cover whereas “water” includes lake and tributary area.

There was considerable spatial and seasonal variation in the chemical and physical characteristics of the *Rivière du Nord*. Given changes in land use and land cover, nutrient and DOC concentrations were always higher in the SLL as compared to the CS, the difference being most apparent for nutrients (**Table 2.1**, p. 54). Seasonally DOC was lowest in the winter in both geological regions, whereas all nutrients, for the most part, were at their highest concentrations during that time. Although there were differences in average concentrations between the CS and SLL in all nutrients with concentrations in the SLL being higher, these differences were far less pronounced during the spring as compared to other seasons, likely as a function of high discharge. Discharge was lowest during winter (**Table 2.1**, p. 54), when the river was almost totally covered by ice, with the exception of three major confluence sites where the water was open, at river km 140, 82, and 18, due to physical forcing. Discharge was 15 and 8 times higher, on average, in spring and fall respectively compared to winter. Summer also represented a lower flow period, but was considerably less pronounced than the low flow period of winter. Water temperature changed among seasons, but there were no marked differences from upstream to downstream along the mainstem within seasons. Temperatures ranged from around -1 °C in winter to around 20°C in the summer (**Table 2.1**, p. 54). Finally, DO did not vary systematically among seasons or locations, although DO was slightly more undersaturated on average during the winter (**Table 2.1**, p. 54).

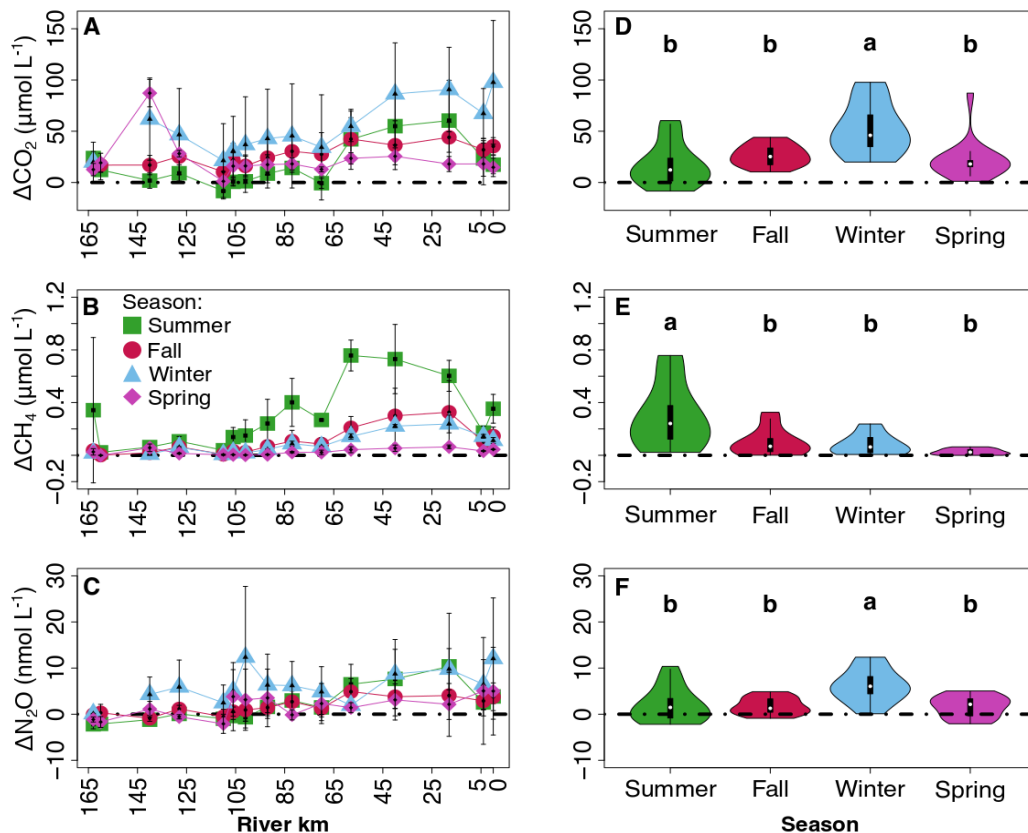
**Table 2.1:** Mean values and range of environmental variables averaged by season. SLL and CS mean respectively Saint-Lawrence Lowlands and Canadian Shield.

Geological Province	Season	Value type	Water temp. (°C)	DO (%)	pH	Discharge (m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	TN (µg L <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (µg L <sup>-1</sup> )	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (µg L <sup>-1</sup> )	TP (µg L <sup>-1</sup> )	DOC (mg L <sup>-1</sup> )
CS	Summer	Mean	18.7±4.1	100.8±6.1	7.4±0.5	8.8±6.7	437.2±114.6	149.3±89.1	36.3±42.8	14.5±5.1	5.8±2.3
		Max	23.7	113.4	8.4	21.5	691.9	315.0	156.0	25.0	11.0
		Min	8.0	88.8	6.6	0.3	235.2	1.3	2.9	3.4	1.1
	Fall	Mean	1.3±2.5	96.6±6.0	7.7±0.7	15.7±12.7	483.2±111.0	176.0±101.1	57.9±44.4	9.4±3.6	5.5±1.8
		Max	6.1	107.1	9.5	40.6	686.3	526.5	140.1	16.8	9.9
		Min	-1.9	80.6	6.4	0.5	268.1	24.0	3.5	1.9	1.4
	Winter	Mean	-0.7±1.1	97.9±5.3	8.1±0.4	6.3±4.0	613.5±146.5	299.4±96.5	147.4±95.6	13.7±7.7	4.2±1.1
		Max	0.9	106.5	8.7	11.3	839.8	456.0	291.0	28.2	5.7
		Min	-2.1	88.1	7.3	0.3	387.2	150.0	8.4	3.0	0.79
	Spring	Mean	2.0±1.2	98.6±6.2	6.8±0.9	107.8±82.2	452.3±128.4	278.1±200.3	28.2±18.8	12.7±8.0	4.9±1.1
		Max	4.6	106.7	8.5	254.7	810.1	986.0	80.8	33.7	6.3
		Min	0	84.5	5.8	4.9	225.7	47.8	2.6	3.9	2.0
SLL	Summer	Mean	21.4±2.0	92.5±10.1	7.4±0.6	27.2±17.3	1245.7±413.9	695.8±345.6	197.9±156.0	44.3±11.9	6.4±0.7
		Max	25.2	112.4	8.1	77.8	1979.9	1317.3	578	65.2	7.8
		Min	18.7	72.0	6.1	10.3	511.1	206.3	29.2	23.6	5.3
	Fall	Mean	1.2±2.4	98.8±2.8	7.2±0.5	39.3±15.4	1137.7±300.9	531.8±233.8	194.9±102.6	35.6±9.8	6.0±0.7
		Max	5.0	104.1	8.1	63.5	1826.7	1212.5	362.5	51.4	7.2
		Min	-0.9	93.8	6.0	14.8	701.1	247.0	53.5	16.8	5.0
	Winter	Mean	-1.0±1.0	96.0±6.5	7.5±0.2	17.8±4.3	1441.7±273.5	568.6±131.2	649.1±198.6	61.5±17.9	4.9±0.6
		Max	0	107.2	7.8	24.6	1847.5	860.0	883.2	85.6	6.5
		Min	-2.1	88.7	7.2	11.5	939.3	397.0	274.0	29.2	4.1
	Spring	Mean	4.3±1.9	101.4±3.9	6.8±0.6	254.3±95.9	606.7±69.2	331.1±69.4	54.3±11.5	31.7±6.5	5.3±0.1
		Max	7.9	107.4	7.6	419.4	768.5	502.0	65.2	41.5	5.5
		Min	2.1	95.3	6.1	137.4	484.7	255.2	23.3	19.9	5.1

#### 2.4.2 Pattern in saturation level of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub>O

We observed an apparent spatial trend from upstream to downstream and an overall difference in the saturation of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O across seasons using a comparison of means. Spatially, all gases responded by having higher overall concentrations when the system transitioned from the CS to the SLL, at around river km 72, (Fig 2.3 A-C), with some slight increases observed from river km 110, particularly for the  $\Delta$ CO<sub>2</sub> and  $\Delta$ CH<sub>4</sub>. In fact, this pattern was rather consistent across seasons for both C gases, although it should be noted that during the summer CO<sub>2</sub> was often undersaturated in the upper reaches of CS during the summer, whereas  $\Delta$ CH<sub>4</sub> was typically near saturation in the CS in all seasons except summer. Significant inter-seasonal differences in the overall saturation levels for the three gases were also observed, but the patterns among gases differed (Fig 2.3 D-F).  $\Delta$ CO<sub>2</sub> was the highest in winter (mean = 53.7 µmol L<sup>-1</sup>), but not significantly different among the other three seasons (p-value < 0.001 ; 17.4, 26.5 and 21.9 µmol L<sup>-1</sup> for summer,

fall and spring, respectively) (**Figure 2.3D**, p. 55). On the other hand,  $\Delta\text{CH}_4$  showed the highest saturation during summer (mean =  $0.31 \mu\text{mol L}^{-1}$ , p-value < 0.001), and lower saturation during fall, winter, and spring (mean = 0.1, 0.08 and  $0.026 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), which were not found to be statistically significantly different from one another (**Figure 2.3E**, p. 55).



**Figure 2.3:** Average and standard deviation of A)  $\Delta\text{CO}_2$  ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ), B)  $\Delta\text{CH}_4$  ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) and C)  $\Delta\text{N}_2\text{O}$  (nmol  $\text{L}^{-1}$ ) in surface water along the Rivière du Nord by River km, across seasons. Violin plot of the overall mean and standard deviation of D)  $\Delta\text{CO}_2$  ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) E)  $\Delta\text{CH}_4$  ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) and F)  $\Delta\text{N}_2\text{O}$  (nmol  $\text{L}^{-1}$ ) by season. The dotted line represents the limit between oversaturation and undersaturation of water. Different letters denote significant differences among averages based on Tukey test (p-value < 0.05).

$\Delta\text{N}_2\text{O}$  behaved somewhat differently. The increase in  $\text{N}_2\text{O}$  saturation along the river with increasing human activities was there, but less prominent than for  $\text{CO}_2$  or  $\text{CH}_4$  (**Figure 2.3C**, p. 55). Sites in the CS were often undersaturated during summer, fall, and spring, but always slightly

oversaturated in the SLL. The entire system was supersaturated with a peak at the urban site during winter.  $\Delta\text{N}_2\text{O}$ , like  $\Delta\text{CO}_2$ , was significantly higher in winter (mean = 6.0 nmol L<sup>-1</sup>, p-value = 0.002), as compared to the other seasons (**Figure 2.3F**, p. 55).

Although there was general coherence as to the spatial response of the gases, correlations among the three GHGs varied somewhat across seasons.  $\Delta\text{CO}_2$  and  $\Delta\text{N}_2\text{O}$  were correlated most of the time except during the fall, but the relationship was particularly strong during winter ( $\rho=0.9$ , p-value < 0.001) (**Table 2.2**, p. 56). All gases were correlated during the summer, where  $\Delta\text{CH}_4$  was correlated strongly with  $\Delta\text{N}_2\text{O}$   $\rho=0.7$  (p-value < 0.001) whereas  $\Delta\text{CO}_2$  was correlated to both with a  $\rho=0.5$  (p-value < 0.01). With the exception of a correlation between  $\Delta\text{CO}_2$  and  $\Delta\text{CH}_4$  in the fall,  $\Delta\text{CH}_4$  was coupled from the two other gases during the warm periods.

**Table 2.2:** *Spearman rank correlation coefficient between the different gases in the Rivière du Nord across seasons.*

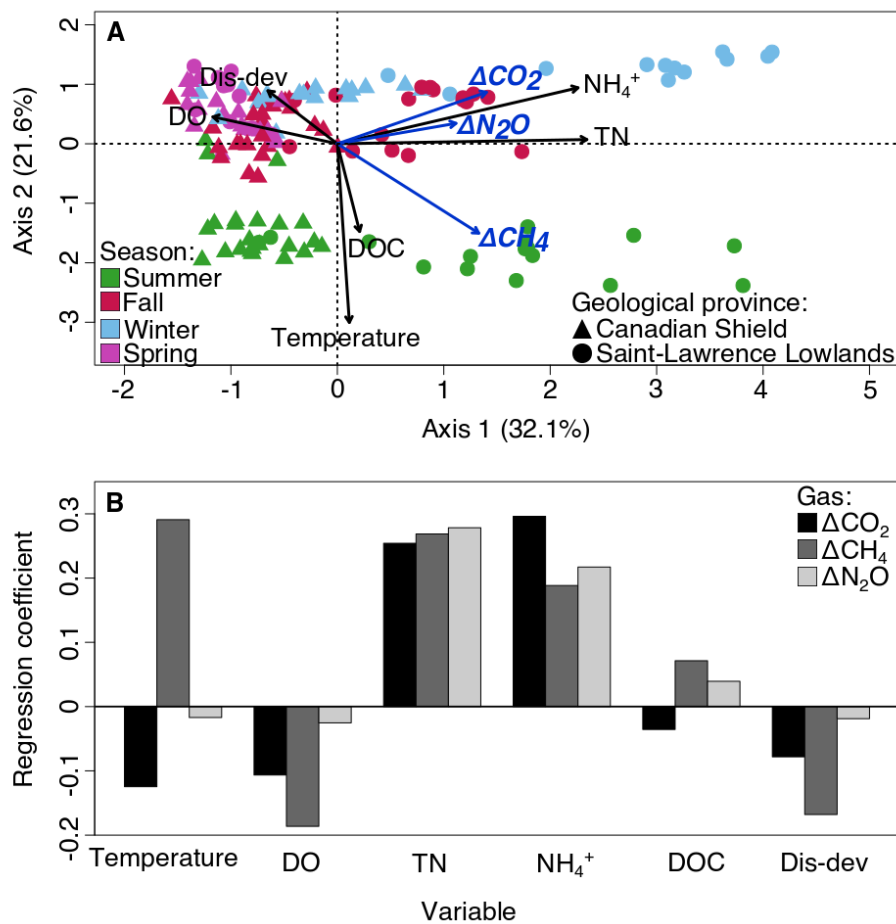
	$\text{CO}_2 - \text{CH}_4$	$\text{CO}_2 - \text{N}_2\text{O}$	$\text{CH}_4 - \text{N}_2\text{O}$
	<b><math>\rho = 0.5</math></b>	<b><math>\rho = 0.5</math></b>	<b><math>\rho = 0.7</math></b>
Summer	p-value < 0.01	p-value < 0.001	p-value < 0.001
	<b><math>\rho = 0.7</math></b>	$\rho = 0.1$	$\rho = 0.4$
Fall	p-value < 0.001	p-value > 0.05	p-value < 0.01
	$\rho = 0.3$	<b><math>\rho = 0.9</math></b>	$\rho = 0.4$
Winter	p-value = 0.07	p-value < 0.001	p-value = 0.03
	$\rho = 0.3$	<b><math>\rho = 0.6</math></b>	$\rho = 0.1$
Spring	p-value = 0.06	p-value < 0.001	p-value > 0.05

### 2.4.3 Influence of environmental factors on $\Delta\text{CO}_2$ , $\Delta\text{CH}_4$ , and $\Delta\text{N}_2\text{O}$ saturation level

Overall, a combination of physical and chemical environmental variables (i.e. water temperature, DO, TN,  $\text{NH}_4^+$ , DOC and Dis-dev) explained ~50% of the variation in the saturation of the three GHGs according to the PLSR regression (**Figure 2.4A**, p. 57). By individual gas, the model



explained the most variation in  $\Delta\text{CH}_4$  (45%), followed by  $\Delta\text{CO}_2$  (37%) and  $\Delta\text{N}_2\text{O}$  (25%). The first axis represents an increase in gas concentration and nutrients from the CS to the SLL from left to right, whereas axis 2 expresses seasonality driven largely by temperature. Discharge-deviation and dissolved oxygen both had negative effects on all three GHGs, but the effect was stronger on  $\text{CH}_4$  (**Figure 2.4B**, p. 57). TN and  $\text{NH}_4^+$ , representative of the change in land use, had a positive effect on all GHGs, and temperature had a strong, positive effect on  $\text{CH}_4$ , but negative effect on  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2\text{O}$ , consistent with seasonal patterns (**Figure 2.4**, p. 57).

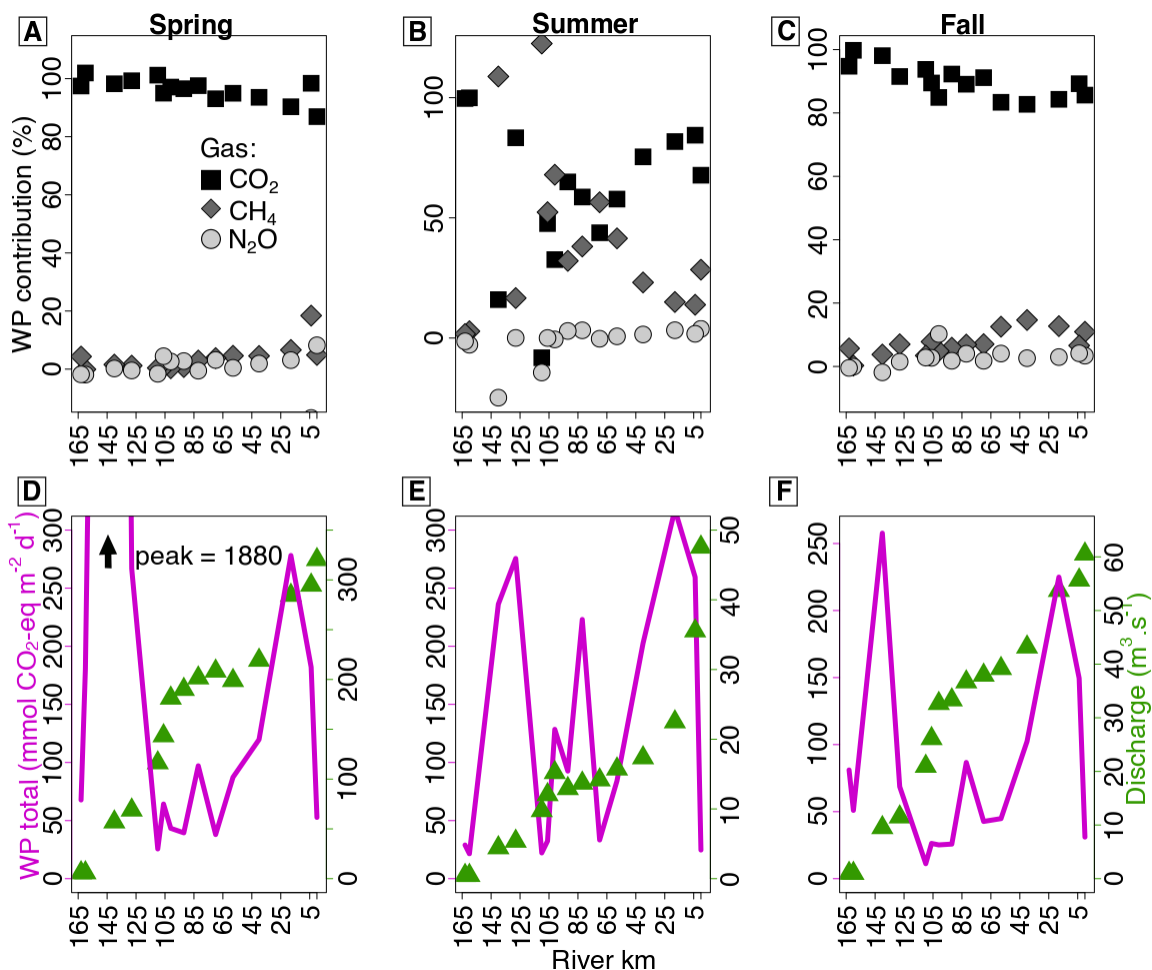


**Figure 2.4:** A: Partial Least Square Regression (PLSR) of the saturation of the three GHGs, in relation to environmental variables, across seasons and geological provinces. B: Regression coefficients given by the Partial Least Square Regression (PLSR) for the most important explanatory variables for each gas. Variables in blue are response variables, and those in black, explanatory. Dot shape represents the geological province, whereas color represents sampling season.

#### 2.4.4 Seasonal and spatial patterns in global warming potential index

Given the differential patterns of the three gases in both space and time, we evaluated their relative importance to global warming potential (GWP) of the GHGs emitted in CO<sub>2</sub>-equivalents at any given site across the river's continuum (**Figure 2.5 A-C**, p. 59) and the sum of GHGs fluxes to the atmosphere taking into account the individual potency given in CO<sub>2</sub>-equivalent (GWP index expressed in mmol CO<sub>2</sub>-equivalent m<sup>2</sup> d<sup>-1</sup>), during the three fully open water seasons (**Figure 2.5 D-F**, p. 59). During high discharge periods, such as fall (**Figure 2.5C**, p. 59) and spring (**Figure 2.5A**, p. 59), CO<sub>2</sub> was the main contributor to the GWP index [80%-100%], as compared to CH<sub>4</sub> [0%-15%] and N<sub>2</sub>O. So then it is clearly defined and distinguished from the GWP multiplying factor itself. However, the relative contribution of CO<sub>2</sub> tended to decrease towards river mouth, with CH<sub>4</sub> increasing slightly. Despite its high warming potential, N<sub>2</sub>O contributed little to total normalized emissions [0%-5%] (**Figure 2.5 A-C**, p. 59) in all sites, across seasons. Summer stood out from other seasons in terms of which of the C gases contributed most to total normalized emissions. There was much more variability across the different sites with CH<sub>4</sub> contributing as much as CO<sub>2</sub> to the GWP overall [average across sites of CH<sub>4</sub> is 41.4%] and often dominating, particularly in the CS section (**Figure 2.5B**, p. 59).

We then estimated the consequence of these patterns in terms of the GWP of the emitted GHGs, expressed as the GWP index (**Figure 2.5 D-F**, p. 59). There are three visible peaks in fluxes in all three seasons (**Figure 2.5 D-F**, p. 59) corresponding to river km 140, 82, and 18. These sites represent major changes in flow to the mainstem and as such acted as vents. At km 140, there is a sudden change in Strahler's order of the river going from order 2, to order 5 resulting in a major confluence. At km 82 the geology shifts from CS to SLL, with a change in altitude of 122 m between km 82 and km 70, and at km 18, there is another major confluence, where a significant amount of water from a forested subwatershed enters the river (about a third of the total discharge in fall and spring). With the exception of a very high peak at the first site during spring, fluxes from these peak sites were hovered between 225 to 310 mmol CO<sub>2</sub>-equivalent m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. The site at km 82 (middle peak) was a standoud site to underline, because it revealed that the GWP index in summer was four times higher than during the other seasons, because of the dominance of CH<sub>4</sub> emissions.



**Figure 2.5:** Proportion of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O to the GWP index (A-C), and sum of GHGs fluxes taking into account the individual potency, given in CO<sub>2</sub>-equivalent (D-F) along the continuum of the Rivière du Nord. Black squares, dark gray diamonds, and light gray circles (A-C) represent the proportion of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O to the GWP index respectively, calculated as the average of fluxes over two seasons. Fuschia line represents the cumulative flux of the three GHG normalized by their potency (or GWP index, in mmol CO<sub>2</sub> equivalent m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) and the triangles, the average discharge for each season. Winter is not represented due to ice cover restricting atmospheric flux.

## 2.5 Discussion

This study is among the first to assess the seasonal dynamics of the three main greenhouse gases in a seasonally ice-covered river across a gradient of land use (Silvennoinen et al., 2008; Borges et al., 2018 – in this one, the river wasn't covered by ice during winter). Overall, we found a general increase in CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub>O saturation levels related to higher nutrient inputs as a function of greater urbanization and more intensive agricultural activity in the lower reaches of the mainstem of *Rivière du Nord*, connected to the Saint-Lawrence Lowlands (SLL). Although this spatial pattern of greater supersaturation in the lower reaches was consistent across seasons, the relative patterns among the three GHGs varied considerably between the pristine upper and lower reaches as a function of the seasonal differences in temperature, hydrology, O<sub>2</sub> and DOC concentrations. Seasonal saturation dynamics of the GHGs provide insight as to their main source, be it within system processing or influx from the watershed, which appears to be driven primarily by changes in hydrology and temperature. This is shifting the river from a pipe to a processor, which vents GHGs as a function of spatial and temporal patterns in the river physical properties.

The higher levels of saturation of all three GHGs as a function of land use observed here, has been reported elsewhere, although most studies focus on C and N gases separately (Beaulieu et al., 2011; Butman and Raymond, 2011; Vilain et al., 2012; Wang et al., 2018). In anthropogenically impacted systems, this increase is most often related to how excess nutrient inputs influence carbon and oxygen dynamics within the river. Rivers are almost always supersaturated in CO<sub>2</sub> given inputs from their watersheds (Butman and Raymond, 2011; Lauerwald et al., 2015; Raymond et al., 2013), and in most cases high levels of supersaturation in both of the C gases are supported by high concentrations of DOC, at least in less anthropogenically impacted systems (Campeau and Giorgio, 2014; Crawford et al., 2014; Lapierre et al., 2013). There was only a slight DOC effect here, since concentrations varied little across the continuum. However, increased nutrient loads favours organic matter decomposition and high respiration rates, particularly in flowing systems with sufficient DOC (Crawford et al., 2016; Maranger et al., 2005; Wickland et al., 2012). This increase in within-system production of CO<sub>2</sub> likely contributed to the higher average saturation in downstream sites. Dissolved inorganic forms of nitrogen (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>+NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) are often positively correlated with higher concentrations levels of all of the main GHGs in flowing waters

(Baulch et al., 2011; Borges et al., 2018; Cole and Caraco, 2001; Hu et al., 2018; Huang et al., 2015; Laini et al., 2011), in part because  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$  are both the products and the substrates required for  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2\text{O}$  production. Furthermore, elevated respiration and denitrification rates will deplete the ecosystem of oxygen, which favours methanogenesis (Borges et al., 2018; Hu et al., 2018; Huang et al., 2015; Stanley et al., 2016). Therefore, our results support previous findings on how increasing land use may promote the loading, production, and emission of one GHG or another and further supports that this can be observed in a single system that undergoes a sharp shift in land use. This pattern, however, is expressed differently among the gases and seasons.

Seasonal patterns in temperature and hydrology differentially affected saturation of the three GHGs, as well as their coupling. More specially, higher  $\text{CH}_4$  was mostly observed during summer, and  $\text{CH}_4$  was only coupled to both other gases during this season. In winter,  $\text{CH}_4$  saturation level was relatively low and uncoupled from the other gases.  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2\text{O}$  were strongly coupled in winter, but in contrast to summer, supersaturation levels were at their highest. One of the main reasons for the elevated supersaturation of  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2\text{O}$  was their accumulation under ice cover, with the river being frozen at 12 of the 15 sampled sites. In temperate rivers that do not freeze,  $\text{CO}_2$  saturation tends to be low in winter (Borges et al., 2018; Hu et al., 2018) likely as a function of reduced metabolic rates (Yvon-Durocher et al., 2014; Yvon-Durocher et al., 2011). Despite lower temperatures in the *Rivière du Nord*, however, there is continued organic matter degradation and respiration under the ice during winter that results in  $\text{CO}_2$  net accumulation due to restricted venting (Denfeld et al., 2018; Ducharme-Riel et al., 2015). In fact, DOC concentrations were markedly lower during the winter in the *Rivière du Nord*, potentially reflecting ongoing OM processing under the ice or reduced gains of OM due to frozen soils (**Table 2.1**, p. 54). Furthermore, C production via photosynthesis would be limited due to lack of light (Botrel et al., 2017; Silvennoinen et al., 2008) reducing  $\text{CO}_2$  consumption by nitrification which is by comparison a rather minor loss pathway. Previous studies showed that high rates of nitrification observed under ice in part due to a lack of competition with phytoplankton for  $\text{NH}_4^+$  (Botrel et al., 2017) led to the accumulation of  $\text{N}_2\text{O}$  gas (Massé et al., 2019). Nitrification typically results in an increase in  $\text{NO}_3^-$  concentration under the ice, at least in lentic systems (Powers et al., 2017). Although  $\text{NO}_3^-$  concentrations were high during winter in both the CS and SLL, it was  $\text{NH}_4^+$  concentrations that were particularly elevated (**Table 2.1**, p. 54), probably due to decomposition in the CS section and a relatively higher

contribution of the waste water inflow south of Saint-Jérôme during this low flow moment, together with comparatively lower uptake rates without light. The dynamics between  $\text{NH}_4^+$  converted  $\text{NO}_3^-$  changes over the course of the season with highest  $\text{NO}_3^-$  concentration typically observed before ice out, commensurate with ongoing nitrification (Massé et al., 2019). It is unclear how open water temperate rivers respond in winter since in some cases saturation level of  $\text{N}_2\text{O}$  is high (Huang et al., 2015) and in other, more eutrophic ones, it is low (Borges et al., 2018; Hu et al., 2018). Again, complete denitrification using  $\text{N}_2\text{O}$  as an electron acceptor under ice is possible in highly eutrophic systems that become anoxic resulting in under saturation (Cavaliere and Baulch, 2018). Relatively low  $\text{CH}_4$  saturation levels in winter despite low flow conditions that would result in higher sediment contact rates are likely a function of high  $\text{O}_2$  conditions, cold temperatures, and lower DOC conditions, all conditions that reduce methanogenesis. Thus, winter represented another processing moment in the river, where the dominance of the different microbial pathways can be relatively well understood given the accumulation of gases and changes in the concentrations of different elemental compounds.

The rapid discharge in spring resulted in a coupling of  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2\text{O}$  gases, and a decoupling of those gases from  $\text{CH}_4$ .  $\text{CH}_4$  was more or less in equilibrium with the atmosphere and invariable along the entire river's length. With the exception of one peak in  $\text{CO}_2$  in one of headwater streams,  $\text{CO}_2$  was slightly supersaturated but also less variable along the river's length, whereas  $\text{N}_2\text{O}$  was slightly undersaturated and slightly supersaturated in the CS and the SLL reaches respectively. This relative homogenization reflects the influx of the gases from the watershed to the river, similarly to what has been described for dissolved organic matter (DOM) as the “pulse-shunt concept” (Raymond et al., 2016), where a river behaves more as a pipe and where processing is displaced farther downstream during high flow.  $\text{CH}_4$  at saturation suggests little accumulation in the soils over winter entering the river during the high flow period, but this remains poorly understood. Although the overall supersaturation of  $\text{CO}_2$  was not as high as in other seasons, spring could represent a large  $\text{CO}_2$  load from surrounding soils given the rapid discharge rates at high flow, allowing the river to act primarily as a vent.  $\text{CO}_2$  accumulates through microbial degradation processes that occur over winter that enter through the surface, subsurface and ground flow during the spring runoff (Silvennoinen et al., 2008). Denitrification is also known to occur in soils overwinter (Maljanen et al., 2007; Öquist et al., 2007). The N-poor soils in of CS resulted in an under saturation of  $\text{N}_2\text{O}$  in the upper reaches, with a slight supersaturation in the section connected

to agricultural lands again reflecting land use (Audet et al., 2017; Beaulieu et al., 2008; Borges et al., 2018). Flow was slightly higher during the fall when the C gases were tightly coupled likely as a function of fall senescence, whereas N<sub>2</sub>O behaved similarly as in the summer, albeit with less variability. Seasonal differences in hydrology thus impacted the coupling of the three main gases in this temperate river, presumably by displacing sites of processing depending on flow and by controlling the relative contribution of *in situ* processing vs. terrestrial loading of gases.

Given changes in the saturation levels of the different GHGs and in hydraulic regimes across seasons, we wanted to determine the relative contribution of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub>O to the overall flux normalized by their individual warming potential (expressed by the GWP index in CO<sub>2</sub>-equivalent) at the different sites along the river's continuum. Few studies to our knowledge have considered the spatial and temporal changes in these patterns. During spring and fall, CO<sub>2</sub> was the main contributor to the GWP index, with a contribution from CH<sub>4</sub> as high 19% in some of the more downstream sites, particularly during fall (**Figure 2.5C & Figure 2.5F**, p. 59). CH<sub>4</sub>, with a radiative forcing 34 times that of CO<sub>2</sub> (IPCC, 2013), contributed more significantly to the GWP index during the summer (**Figure 2.5B**, p. 59), at an average of 50% for the entire study reach, being the dominant contributor in the upper and mid-reaches when the other GHGs were either under saturated or at saturation. It has been observed in certain systems that CH<sub>4</sub> can be the dominant gas contributing to the GWP index when normalized by its potency at certain moments or different years in a few lakes (Bartosiewicz et al., 2016; López Bellido et al., 2011) and in a river (Hu et al., 2018), but those systems were highly eutrophic. This is consistent with what we observe in that all gases were typically higher in the more eutrophied section of the river, and that this was most apparent for within system CH<sub>4</sub> production during summer.

Through our exploration of the GWP index along the continuum, we found three specific emission peaks in the *Rivière du Nord* regardless of season matching physical (turbulence caused by important input of water) rather than chemical properties. The piston velocity (k) was often higher at these sites, and none of these sites were frozen during winter likely as a function of higher turbulence, and subsequently emissions (Jähne et al., 1987; Wanninkhof, 1992). Along our transect, gases became slightly less saturated after these points of venting, but they then increased along the continuum. Other studies have suggested that a change in Strahler order resulting in a decrease in the saturation of GHGs may be a function of dilution, or because gradual emissions are

not compensated by additional inputs (Borges et al., 2019, 2018; Campeau et al., 2014). However in our case, turbulence at confluence zones accelerated loss, but this was compensated by increased production or inputs in the more urbanized and agriculturally impacted section of the river. Interestingly, with the exception of the peak in GWP index at the first site (km 140, **Figure 2.5**, p. 59) in the spring that drains heavily forested areas, peaks at the first and last sites along the continuum are fairly similar across seasons ranging from 200-300 mmol CO<sub>2</sub>-equivalents m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. The central peak (at km 82) varies across season, reaching near 100 mmol CO<sub>2</sub>-equivalents m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> in spring and fall but is double that in the summer because of the greater relative importance of CH<sub>4</sub> to that integrative flux. We suspect however that the faster flow in spring would result in a much greater contribution to the GWP index than in the lower flow moments because of greater riverine water contact with the atmosphere.

Disentangling how rivers interact with their watersheds while understanding what factors influence the within system processes responsible for the production and emissions of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O based on changes brought by the seasons (i.e. water temperature and hydrological regime) remains a challenge, and this study is among the first to tackle these questions while considering the three gases in an integrated way (Silvennoinen et al., 2008; Huang et al., 2015; Borges et al., 2018; Hu et al., 2018) especially in a seasonally ice-covered river (Silvennoinen et al., 2008). To do so, we quantified seasonal patterns in their fluxes, along the mainstem of a temperate, seasonally ice-covered river flowing across two geological provinces with contrasting land use. Temperature and hydrology influenced the differential inputs and losses of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O, which was modulated depending on the level of surrounding anthropogenic activity. We have found that all gases tend to increase in terms of their saturation levels with increasing urbanization and agricultural land use, but that the resulting emissions were the highest at times of high flow and at zones of major confluence. Within system processing dominated at lower flow seasons, at temperature extremes. As such, CH<sub>4</sub> played a disproportionately higher role (when normalized by its warming potential) at many sites along the continuum during the warm season, while the cold and oxic conditions observed during winter favored the biogeochemical production of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O, which accumulated under the ice. Our work confirms the importance of considering hydrological regimes, geographic properties and physical effects to understand mechanisms responsible for GHGs saturation level and emissions throughout a year at the regional scale.



## **Chapitre 3 - Conclusions et perspectives**

La présente étude a permis d'enrichir nos connaissances sur la contribution relative et les émissions de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>O des rivières tempérées à travers plusieurs approches peu communes. L'étude simultanée de ces trois gaz dans les rivières est un thème de recherche de plus en plus abordé, cependant, cela est encore trop rare pour bien comprendre les variations spatio-temporelles des GES en rivière. La *Rivière du Nord* suit un gradient d'anthropisation et de changement de l'utilisation du territoire offrant une occasion intéressante de comparer la dynamique des GES en fonction de l'influence humaine. Les effets humains sur l'intégrité des écosystèmes aquatiques sont bien définis, mais notre étude a superposé la composante temporelle à la composante spatiale pour nous permettre de définir plus précisément les différents facteurs influençant les variations d'émissions et de l'écart de saturation des GES.

L'échantillonnage le long du continuum de la *Rivière du Nord* à chaque saison et spécifiquement durant les périodes hydrologiques les plus contrastantes nous a permis de mettre en lumière l'importance d'étudier la dynamique des GES des systèmes lotiques tout au long de l'année. Effectivement, la plupart des études sur les GES prenaient place durant les saisons plus chaudes et/ou avec un débit plus faible. Il reste encore rare d'étudier le CO<sub>2</sub>, le CH<sub>4</sub> et le N<sub>2</sub>O simultanément, et qui plus est, sous la glace ou en période de crue. Cependant, nous avons pu montrer l'importance de considérer, et de comprendre les variations saisonnières (ex. températures, régimes hydriques) qui gouvernent les émissions de GES. En effet nos résultats montrent l'implication i) des périodes de faibles débits dans la production des gaz au sein du système et donc l'importance du rôle de réacteur biogéochimique des rivières durant ces périodes, et à contrario ii) les périodes de forts débits représentant les émissions de gaz produits majoritairement dans le bassin-versant, et donc l'augmentation du rôle des rivières comme un site d'évacuation vers l'atmosphère des GES produits par les milieux terrestres, et finalement iii) le rôle prépondérant des zones de confluences sur la libération des gaz vers l'atmosphère. Nous avons donc dépeint le rôle et la dimension de la composante hydrique dans l'étude permettant de mieux comprendre la dynamique des GES.

La covariation des gaz a été un point important dans nos questionnements, car nous voulions estimer si les effets de l'anthropisation du territoire combinés à ceux des différences apportées par les saisons allaient favoriser la production et l'émission d'un ou plusieurs des GES simultanément. En effet, il nous paraissait important de comprendre le cocktail de variables favorisant une possible

synergie entre les gaz. Le  $\text{CH}_4$  et le  $\text{N}_2\text{O}$  ayant un potentiel de réchauffement global (GWP ou PRG) 34 fois et 298 fois plus élevés, respectivement, que le  $\text{CO}_2$  sur un horizon de 100 ans, leur combinaison permet de mieux décrire le rôle des émissions de GES par une rivière sur le climat global de la planète. Nous avons donc, en plus de l'étude de la covariation de ces trois gaz, inclus le calcul d'un index du potentiel de réchauffement global (ou index PRG) de la rivière, ainsi que la contribution relative des trois GES, afin d'ajouter l'effet concret des émissions en GES de ce système. Cela nous a permis de constater la contribution différentielle des trois gaz sur l'index PRG en fonction des saisons, et de comparer les apports en GES de la rivière vers l'atmosphère pour chacune des saisons. Ces types de calculs, à notre connaissance, n'étaient pas inclus dans les études antérieures. Pourtant nous estimons qu'il y a une réelle valeur à ce détail, car nous avons pu observer de grandes variations dans l'importance relative des émissions de gaz. Cela nous a permis de nous questionner sur l'importance de différentes saisons, et les conditions favorisant l'augmentation de l'index PRG de la rivière. Ce faisant, nous avons constaté une importance disproportionnée du  $\text{CH}_4$  pendant l'été, qui dépassait parfois même le potentiel de réchauffement combiné du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{N}_2\text{O}$ , ainsi qu'une diminution générale de la contribution relative du  $\text{CO}_2$  au potentiel de réchauffement en avançant de l'amont vers l'aval, peu importe la saison, ce qui n'avait jamais été rapporté auparavant. Nous n'avons pas pu comparer l'index de PRG de la rivière à d'autres, car nous n'avons pas pu trouver d'articles utilisant ces calculs dans la littérature. Cela pourrait constituer un élément important à ajouter dans les futures études sur les GES en rivières et en eaux douces en général afin de pouvoir comparer l'effet global de ces systèmes sur le climat, ce qui constituerait un ajout intéressant aux budgets globaux des GES, déjà très étudiés.

Dans un contexte de changements climatiques, nous savons que les saisons que nous connaissons sont en train de changer : les hivers tendent à être plus doux, les étés plus chauds et secs, les événements climatiques extrêmes s'intensifient. Tout cela va changer la dynamique des rivières, particulièrement leur régime hydrique, la température de l'eau et le couvert de glace, avec des impacts majeurs sur les dynamiques des trois GES. L'association de connaissances plus poussées en hydrologie avec la compréhension biogéochimique des GES nous apparaît comme des valeurs importantes et essentielles pour les prochaines études prenant place en rivière.

## Références bibliographiques

- Audet, J., Wallin, M.B., Kyllmar, K., Andersson, S., Bishop, K., 2017. Nitrous oxide emissions from streams in a Swedish agricultural catchment. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 236, 295–303. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2016.12.012>
- Bartosiewicz, M., Laurion, I., Clayer, F., Maranger, R., 2016. Heat-Wave Effects on Oxygen, Nutrients, and Phytoplankton Can Alter Global Warming Potential of Gases Emitted from a Small Shallow Lake. *Environmental Science & Technology* 50, 6267–6275. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b06312>
- Bastviken, D., Cole, J., Pace, M., Tranvik, L., 2004. Methane emissions from lakes: Dependence of lake characteristics, two regional assessments, and a global estimate. *Global Biogeochemical Cycles* 18. <https://doi.org/10.1029/2004GB002238>
- Bastviken, D., Ejlerthsson, J., Tranvik, L., 2002. Measurement of Methane Oxidation in Lakes: A Comparison of Methods. *Environmental Science & Technology* 36, 3354–3361. <https://doi.org/10.1021/es010311p>
- Battin, T.J., Luyssaert, S., Kaplan, L.A., Aufdenkampe, A.K., Richter, A., Tranvik, L.J., 2009. The boundless carbon cycle. *Nature Geoscience* 2, 598–600. <https://doi.org/10.1038/ngeo618>
- Baulch, H.M., Schiff, S.L., Maranger, R., Dillon, P.J., 2011. Nitrogen enrichment and the emission of nitrous oxide from streams. *Global Biogeochemical Cycles* 25. <https://doi.org/10.1029/2011GB004047>
- Beaulieu, J.J., Arango, C.P., Hamilton, S.K., Tank, J.L., 2008. The production and emission of nitrous oxide from headwater streams in the Midwestern United States. *Global Change Biology* 14, 878–894. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2007.01485.x>
- Beaulieu, J.J., Arango, C.P., Tank, J.L., 2009. The Effects of Season and Agriculture on Nitrous Oxide Production in Headwater Streams. *Journal of Environmental Quality* 38, 637–646. <https://doi.org/10.2134/jeq2008.0003>
- Beaulieu, J.J., Tank, J.L., Hamilton, S.K., Wollheim, W.M., Hall, R.O., Mulholland, P.J., Peterson, B.J., Ashkenas, L.R., Cooper, L.W., Dahm, C.N., Dodds, W.K., Grimm, N.B., Johnson, S.L., McDowell, W.H., Poole, G.C., Valett, H.M., Arango, C.P., Bernot, M.J., Burgin, A.J., Crenshaw, C.L., Helton, A.M., Johnson, L.T., O'Brien, J.M., Potter, J.D., Sheibley, R.W., Sobota, D.J., Thomas, S.M., 2011. Nitrous oxide emission from denitrification in stream

- and river networks. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 108, 214–219. <https://doi.org/10.1073/pnas.1011464108>
- Bernhardt, E.S., Heffernan, J.B., Grimm, N.B., Stanley, E.H., Harvey, J.W., Arroita, M., Appling, A.P., Cohen, M.J., McDowell, W.H., Hall, R.O., Read, J.S., Roberts, B.J., Stets, E.G., Yackulic, C.B., 2018. The metabolic regimes of flowing waters. *Limnology and Oceanography* 63, S99–S118. <https://doi.org/10.1002/lno.10726>
- Borges, A.V., Darchambeau, F., Lambert, T., Bouillon, S., Morana, C., Brouyère, S., Hakoun, V., Jurado, A., Tseng, H.-C., Descy, J.-P., Roland, F.A.E., 2018. Effects of agricultural land use on fluvial carbon dioxide, methane and nitrous oxide concentrations in a large European river, the Meuse (Belgium). *Science of The Total Environment* 610–611, 342–355. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.047>
- Borges, A.V., Darchambeau, F., Lambert, T., Morana, C., Allen, G.H., Tambwe, E., Toengaho Sembaito, A., Mambo, T., Nlandu Wabakhangazi, J., Descy, J.-P., Teodoru, C.R., Bouillon, S., 2019. Variations in dissolved greenhouse gases (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O) in the Congo River network overwhelmingly driven by fluvial-wetland connectivity. *Biogeosciences* 16, 3801–3834. <https://doi.org/10.5194/bg-16-3801-2019>
- Botrel, M., Bristow, L.A., Altabet, M.A., Gregory-Eaves, I., Maranger, R., 2017. Assimilation and nitrification in pelagic waters: insights using dual nitrate stable isotopes ( $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) in a shallow lake. *Biogeochemistry* 135, 221–237. <https://doi.org/10.1007/s10533-017-0369-y>
- Brooker, M.R., Bohrer, G., Mouser, P.J., 2014. Variations in potential CH<sub>4</sub> flux and CO<sub>2</sub> respiration from freshwater wetland sediments that differ by microsite location, depth and temperature. *Ecological Engineering, The Olentangy River Wetland Research Park: Two Decades of Research on Ecosystem Services* 72, 84–94. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.05.028>
- Butman, D., Raymond, P.A., 2011. Significant efflux of carbon dioxide from streams and rivers in the United States. *Nature Geoscience* 4, 839–842. <https://doi.org/10.1038/ngeo1294>
- Campeau, A., del Giorgio, P.A., 2014. Patterns in CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> concentrations across boreal rivers: Major drivers and implications for fluvial greenhouse emissions under climate change scenarios. *Global Change Biology* 20, 1075–1088. <https://doi.org/10.1111/gcb.12479>

- Campeau, A., Lapierre, J.-F., Vachon, D., del Giorgio, P.A., 2014. Regional contribution of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> fluxes from the fluvial network in a lowland boreal landscape of Québec: CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> emission from boreal rivers. *Global Biogeochemical Cycles* 28, 57–69. <https://doi.org/10.1002/2013GB004685>
- Canadell, J.G., Le Quere, C., Raupach, M.R., Field, C.B., Buitenhuis, E.T., Ciais, P., Conway, T.J., Gillett, N.P., Houghton, R.A., Marland, G., 2007. Contributions to accelerating atmospheric CO<sub>2</sub> growth from economic activity, carbon intensity, and efficiency of natural sinks. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 104, 18866–18870. <https://doi.org/10.1073/pnas.0702737104>
- Carpenter, S.R., Caraco, N.F., Correll, D.L., Howarth, R.W., Sharpley, A.N., Smith, V.H., 1998. Nonpoint Pollution of Surface Waters with Phosphorus and Nitrogen. *Ecological Applications* 8, 559–568. [https://doi.org/10.1890/1051-0761\(1998\)008\[0559:NPOSWW\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/1051-0761(1998)008[0559:NPOSWW]2.0.CO;2)
- Cavaliere, E., Baulch, H.M., 2018. Denitrification under lake ice. *Biogeochemistry* 137, 285–295. <https://doi.org/10.1007/s10533-018-0419-0>
- Cole, J.J., Caraco, N.F., 1998. Atmospheric exchange of carbon dioxide in a low-wind oligotrophic lake measured by the addition of SF<sub>6</sub>. *Limnology and Oceanography* 43, 647–656. <https://doi.org/10.4319/lo.1998.43.4.0647>
- Cole, J.J., Caraco, N.F., 2001. Emissions of Nitrous Oxide (N<sub>2</sub>O) from a Tidal, Freshwater River, the Hudson River, New York. *Environmental Science & Technology* 35, 991–996. <https://doi.org/10.1021/es0015848>
- Cole, J.J., Caraco, N.F., 2001. Carbon in catchments: connecting terrestrial carbon losses with aquatic metabolism. *Mar. Freshwater Res.* 52, 101–110. <https://doi.org/10.1071/mf00084>
- Cole, J.J., Prairie, Y.T., Caraco, N.F., McDowell, W.H., Tranvik, L.J., Striegl, R.G., Duarte, C.M., Kortelainen, P., Downing, J.A., Middelburg, J.J., Melack, J., 2007. Plumbing the Global Carbon Cycle: Integrating Inland Waters into the Terrestrial Carbon Budget. *Ecosystems* 10, 172–185. <https://doi.org/10.1007/s10021-006-9013-8>
- Cornwell, J.C., Kemp, W.M., Kana, T.M., 1999. Denitrification in coastal ecosystems: methods, environmental controls, and ecosystem level controls, a review. *Aquatic Ecology* 33, 41–54. <https://doi.org/10.1023/A:1009921414151>

- Crawford, J.T., Loken, L.C., Stanley, E.H., Stets, E.G., Dornblaser, M.M., Striegl, R.G., 2016. Basin scale controls on CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> emissions from the Upper Mississippi River. *Geophysical Research Letters* 43, 1973–1979. <https://doi.org/10.1002/2015GL067599>
- Crawford, J.T., Lottig, N.R., Stanley, E.H., Walker, J.F., Hanson, P.C., Finlay, J.C., Striegl, R.G., 2014. CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> emissions from streams in a lake-rich landscape: Patterns, controls, and regional significance. *Global Biogeochemical Cycles* 28, 197–210. <https://doi.org/10.1002/2013GB004661>
- Crawford, J.T., Striegl, R.G., Wickland, K.P., Dornblaser, M.M., Stanley, E.H., 2013. Emissions of carbon dioxide and methane from a headwater stream network of interior Alaska. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 118, 482–494. <https://doi.org/10.1002/jgrg.20034>
- DelSontro, T., Beaulieu, J.J., Downing, J.A., 2018. Greenhouse gas emissions from lakes and impoundments: Upscaling in the face of global change. *Limnology and Oceanography Letters* 3, 64–75. <https://doi.org/10.1002/lol2.10073>
- Delwiche, C.C., 1970. The Nitrogen Cycle. *SCIENTIFIC AMERICAN* 12.
- Denfeld, B.A., Baulch, H.M., Giorgio, P.A. del, Hampton, S.E., Karlsson, J., 2018. A synthesis of carbon dioxide and methane dynamics during the ice-covered period of northern lakes. *Limnology and Oceanography Letters* 3, 117–131. <https://doi.org/10.1002/lol2.10079>
- Dettmann, E.H., 2001. Effect of Water Residence Time on Annual Export and Denitrification of Nitrogen in Estuaries: A Model Analysis. *Estuaries* 24, 481. <https://doi.org/10.2307/1353250>
- Ducharme-Riel, V., Vachon, D., del Giorgio, P.A., Prairie, Y.T., 2015. The Relative Contribution of Winter Under-Ice and Summer Hypolimnetic CO<sub>2</sub> Accumulation to the Annual CO<sub>2</sub> Emissions from Northern Lakes. *Ecosystems* 18, 547–559. <https://doi.org/10.1007/s10021-015-9846-0>
- Ettwig, K., Speth, D., Reimann, J., Wu, M.L., Jetten, M., Keltjens, J., 2012. Bacterial oxygen production in the dark. *Frontiers in microbiology* 3, 273. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2012.00273>
- Ferry, J.G., 1992. Methane from acetate. *Journal of Bacteriology* 174(17), 5489 - 5495.
- Findlay, S., Pace, M., Fischer, D., 1996. Spatial and Temporal Variability in the Lower Food Web of the Tidal Freshwater Hudson River. *Estuaries* 19, 866. <https://doi.org/10.2307/1352303>

- Findlay, S.E., 2005. Increased carbon transport in the Hudson River: unexpected consequence of nitrogen deposition? *Frontiers in Ecology and the Environment* 3, 133–137. [https://doi.org/10.1890/1540-9295\(2005\)003\[0133:ICTITH\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/1540-9295(2005)003[0133:ICTITH]2.0.CO;2)
- Gagne-Maynard, W.C., Ward, N.D., Keil, R.G., Sawakuchi, H.O., Da Cunha, A.C., Neu, V., Brito, D.C., Da Silva Less, D.F., Diniz, J.E.M., De Matos Valerio, A., Kampel, M., Krusche, A.V., Richey, J.E., 2017. Evaluation of Primary Production in the Lower Amazon River Based on a Dissolved Oxygen Stable Isotopic Mass Balance. *Frontiers in Marine Science* 4. <https://doi.org/10.3389/fmars.2017.00026>
- Galloway, J.N., Dentener, F.J., Capone, D.G., Boyer, E.W., Howarth, R.W., Seitzinger, S.P., Asner, G.P., Cleveland, C.C., Green, P.A., Holland, E.A., Karl, D.M., Michaels, A.F., Porter, J.H., Townsend, A.R., Vöosmarty, C.J., 2004. Nitrogen Cycles: Past, Present, and Future. *Biogeochemistry* 70, 153–226. <https://doi.org/10.1007/s10533-004-0370-0>
- Goodhue, D.L., Lewis, W., Thompson, R., 2012. Does PLS Have Advantages for Small Sample Size or Non-Normal Data? *Management Information Systems Quarterly* 36, 981–1001. <https://doi.org/10.2307/41703490>
- Goyette, J.-O., Bennett, E.M., Maranger, R., 2019. Differential influence of landscape features and climate on nitrogen and phosphorus transport throughout the watershed. *Biogeochemistry* 142, 155–174. <https://doi.org/10.1007/s10533-018-0526-y>
- Hansen, J., Lacis, A., Prather, M., 1989. Greenhouse effect of chlorofluorocarbons and other trace gases. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 94, 16417–16421. <https://doi.org/10.1029/JD094iD13p16417>
- Harrison, J.A., Maranger, R.J., Alexander, R.B., Giblin, A.E., Jacinthe, P.-A., Mayorga, E., Seitzinger, S.P., Sobota, D.J., Wollheim, W.M., 2009. The regional and global significance of nitrogen removal in lakes and reservoirs. *Biogeochemistry* 93, 143–157. <https://doi.org/10.1007/s10533-008-9272-x>
- Hesslein, R. H., Rudd, J. W. M., Kelly, C., Ramlal, P., Hallard, K. A., 1990. Carbon dioxide pressure in surface waters of Canadian lakes, p. 413–431. In S. C. Wilhelms and J. S. Gulliver [eds.], *Air-water mass transfer*. American Society of Civil Engineers.
- Hlaváčová, E., Rulík, M., Čáp, L., Mach, V., 2006. Greenhouse gas (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O) emissions to the atmosphere from a small lowland stream in Czech Republic. *Archiv für Hydrobiologie* 165, 339–353. <https://doi.org/10.1127/0003-9136/2006/0165-0339>



- Hotchkiss, E.R., Hall Jr, R.O., Sponseller, R.A., Butman, D., Klaminder, J., Laudon, H., Rosvall, M., Karlsson, J., 2015. Sources of and processes controlling CO<sub>2</sub> emissions change with the size of streams and rivers. *Nature Geoscience* 8, 696–699. <https://doi.org/10.1038/ngeo2507>
- Howarth, R. W., Billen, G., Swaney, D., Townsend, A., Jaworski, N., Lajtha, K., Downing, J.A., Elmgren, R., Caraco, N., Jordan, T., Berendse, F., Freney, J., Kudeyarov, V., Murdoch, P., Zhao-Liang, Z., 1996. Regional nitrogen budgets and riverine N & P fluxes for the drainages to the North Atlantic Ocean: Natural and human influences, in: Howarth, Robert W. (Ed.), *Nitrogen Cycling in the North Atlantic Ocean and Its Watersheds*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 75–139. [https://doi.org/10.1007/978-94-009-1776-7\\_3](https://doi.org/10.1007/978-94-009-1776-7_3)
- Hu, B., Wang, D., Zhou, J., Meng, W., Li, C., Sun, Z., Guo, X., Wang, Z., 2018. Greenhouse gases emission from the sewage draining rivers. *Science of The Total Environment* 612, 1454–1462. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.055>
- Huang, W., Bi, Y., Hu, Z., Zhu, K., Zhao, W., Yuan, X., 2015. Spatio-temporal variations of GHG emissions from surface water of Xiangxi River in Three Gorges Reservoir region, China. *Ecological Engineering* 83, 28–32. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.04.088>
- Huang, Y., Yasarer, L.M.W., Li, Z., Sturm, B.S.M., Zhang, Z., Guo, J., Shen, Y., 2017. Air–water CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> fluxes along a river–reservoir continuum: Case study in the Pengxi River, a tributary of the Yangtze River in the Three Gorges Reservoir, China. *Environmental Monitoring and Assessment* 189, 223. <https://doi.org/10.1007/s10661-017-5926-2>
- IPCC, 2013: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp.
- IPCC, 2014. *Global Warming Potential Values. Fifth assessment. Greenhouse Gas Protocol, 2014(1995), 2–5.(eds.)*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp
- Jähne, B., Münnich, K.O., Börsinger, R., Dutzi, A., Huber, W., Libner, P., 1987. On the parameters influencing air-water gas exchange. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 92, 1937–1949. <https://doi.org/10.1029/JC092iC02p01937>

- Jenkins, M.C., Kemp, W.M., 1984. The coupling of nitrification and denitrification in two estuarine sediments. *Limnology and Oceanography* 29, 609–619. <https://doi.org/10.4319/lo.1984.29.3.0609>
- Jia, G., Shevliakova, E., Artaxo, P., De Noblet-Ducoudré, N., Houghton, R., House, J., Kitajima, K., Lennard, C., Popp, A., Sirin, R. Sukumar, A., Verchot, L., 2019: Land–climate interactions. In: *Climate Change and Land: an IPCC special report on climate change, desertification, land degradation, sustainable land management, food security, and greenhouse gas fluxes in terrestrial ecosystems* [P.R. Shukla, J. Skea, E. Calvo Buendia, V. Masson-Delmotte, H.-O. Pörtner, D.C. Roberts, P. Zhai, R. Slade, S. Connors, R. van Diemen, M. Ferrat, E. Haughey, S. Luz, S. Neogi, M. Pathak, J. Petzold, J. Portugal Pereira, P. Vyas, E. Huntley, K. Kissick, M. Belkacemi, J. Malley, (eds.)]. In press.
- Johnson, M.S., Lehmann, J., Riha, S.J., Krusche, A.V., Richey, J.E., Ometto, J.P.H.B., Couto, E.G., 2008. CO<sub>2</sub> efflux from Amazonian headwater streams represents a significant fate for deep soil respiration. *Geophysical Research Letters* 35. <https://doi.org/10.1029/2008GL034619>
- Kaushal, S.S., Groffman, P.M., Mayer, P.M., Striz, E., Gold, A.J., 2008. Effects of Stream Restoration on Denitrification in an Urbanizing Watershed. *Ecological Applications* 18, 789–804. <https://doi.org/10.1890/07-1159.1>
- Kaushal, S.S., Mayer, P.M., Vidon, P.G., Smith, R.M., Pennino, M.J., Newcomer, T.A., Duan, S., Welty, C., Belt, K.T., 2014. Land Use and Climate Variability Amplify Carbon, Nutrient, and Contaminant Pulses: A Review with Management Implications. *JAWRA Journal of the American Water Resources Association* 50, 585–614. <https://doi.org/10.1111/jawr.12204>
- Kroeze, C., Dumont, E., Seitzinger, S.P., 2005. New estimates of global emissions of N<sub>2</sub>O from rivers and estuaries. *Environmental Sciences* 2, 159–165. <https://doi.org/10.1080/15693430500384671>
- Laini, A., Bartoli, M., Castaldi, S., Viaroli, P., Capri, E., Trevisan, M., 2011. Greenhouse gases (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O) in lowland springs within an agricultural impacted watershed (Po River Plain, northern Italy). *Chemistry and Ecology* 27, 177–187. <https://doi.org/10.1080/02757540.2010.547489>
- Lapierre, J.-F., Guillemette, F., Berggren, M., del Giorgio, P.A., 2013. Increases in terrestrially derived carbon stimulate organic carbon processing and CO<sub>2</sub> emissions in boreal aquatic ecosystems. *Nature Communications* 4, 2972. <https://doi.org/10.1038/ncomms3972>

- Lashof, D.A., Ahuja, D.R., 1990. Relative contributions of greenhouse gas emissions to global warming. *Nature* 344, 529–531. <https://doi.org/10.1038/344529a0>
- Lauerwald, R., Laruelle, G.G., Hartmann, J., Ciais, P., Regnier, P.A.G., 2015. Spatial patterns in CO<sub>2</sub> evasion from the global river network. *Global Biogeochemical Cycles* 29, 534–554. <https://doi.org/10.1002/2014GB004941>
- López Bellido, J., Peltomaa, E., Ojala, A., 2011. An urban boreal lake basin as a source of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. *Environmental Pollution* 159, 1649–1659. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.02.042>
- Maljanen, M., Kohonen, A.-R., Virkajärvi, P., Martikainen, P.J., 2007. Fluxes and production of N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in boreal agricultural soil during winter as affected by snow cover. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology* 59, 853–859. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2007.00304.x>
- Maranger, R., Jones, S.E., Cotner, J.B., 2018. Stoichiometry of carbon, nitrogen, and phosphorus through the freshwater pipe. *Limnology and Oceanography Letters* 3, 89–101. <https://doi.org/10.1002/lol2.10080>
- Maranger, R.J., Pace, M.L., del Giorgio, P.A., Caraco, N.F., Cole, J.J., 2005. Longitudinal Spatial Patterns of Bacterial Production and Respiration in a Large River–Estuary: Implications for Ecosystem Carbon Consumption. *Ecosystems* 8, 318–330. <https://doi.org/10.1007/s10021-003-0071-x>
- Massé, S., Botrel, M., Walsh, D.A., Maranger, R., 2019. Annual nitrification dynamics in a seasonally ice-covered lake. *PLOS ONE* 14, e0213748. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0213748>
- McGinnis, D. F., Greinert, J., Artemov, Y., Beaubien, S. E., & Wüest, A. N. D. A., 2006. Fate of rising methane bubbles in stratified waters: How much methane reaches the atmosphere? *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 111(C9).
- Meyers, P.A., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry* 27, 213–250. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(97\)00049-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00049-1)
- Mulholland, P.J., Helton, A.M., Poole, G.C., Hall, R.O., Hamilton, S.K., Peterson, B.J., Tank, J.L., Ashkenas, L.R., Cooper, L.W., Dahm, C.N., Dodds, W.K., Findlay, S.E.G., Gregory, S.V., Grimm, N.B., Johnson, S.L., McDowell, W.H., Meyer, J.L., Valett, H.M., Webster, J.R.,

- Arango, C.P., Beaulieu, J.J., Bernot, M.J., Burgin, A.J., Crenshaw, C.L., Johnson, L.T., Niederlehner, B.R., O'Brien, J.M., Potter, J.D., Sheibley, R.W., Sobota, D.J., Thomas, S.M., 2008. Stream denitrification across biomes and its response to anthropogenic nitrate loading. *Nature* 452, 202–205. <https://doi.org/10.1038/nature06686>
- Mwanake, R.M., Gettel, G.M., Aho, K.S., Namwaya, D.W., Masese, F.O., Butterbach-Bahl, K., Raymond, P.A., 2019. Land Use, Not Stream Order, Controls N<sub>2</sub>O Concentration and Flux in the Upper Mara River Basin, Kenya. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 124, 3491–3506. <https://doi.org/10.1029/2019JG005063>
- O'Dell J.W., 1993. Method 365.1, Revision 2.0: Determination of phosphorus by semi-automated colorimetry. EPA—United States Environmental Protection Agency. pp 1-15
- O'Dell J.W., 1996a. Determination of nitrate-nitrite nitrogen by automated colorimetry. In: *Methods for the Determination of Metals in Environmental Samples*. Elsevier. pp 464–78. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780815513988500264>.
- O'Dell J.W., 1996b. Determination of ammonia nitrogen by semi-automated colorimetry. In: *Methods for the Determination of Metals in Environmental Samples*. Elsevier. pp 434–48. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780815513988500240>.
- Öquist, M.G., Petrone, K., Nilsson, M., Klemetsson, L., 2007. Nitrification controls N<sub>2</sub>O production rates in a frozen boreal forest soil. *Soil Biology and Biochemistry* 39, 1809–1811. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2007.01.010>
- Payne, W.J., 1973. Reduction of nitrogenous oxides by microorganisms. *Bacteriological Reviews* 37, 409–452.
- Peterson, B.J., Wollheim, W.M., Mulholland, P.J., Webster, J.R., Meyer, J.L., Tank, J.L., Martí, E., Bowden, W.B., Valett, H.M., Hershey, A.E., McDowell, W.H., Dodds, W.K., Hamilton, S.K., Gregory, S., Morrall, D.D., 2001. Control of Nitrogen Export from Watersheds by Headwater Streams. *Science* 292, 86–90. <https://doi.org/10.1126/science.1056874>
- Podgrajsek, E., Sahlée, E., Bastviken, D., Holst, J., Lindroth, A., Tranvik, L., Rutgersson, A., 2014. Comparison of floating chamber and eddy covariance measurements of lake greenhouse gas fluxes. *Biogeosciences* 11, 4225–4233. <https://doi.org/10.5194/bg-11-4225-2014>
- Powers, S.M., Labou, S.G., Baulch, H.M., Hunt, R.J., Lottig, N.R., Hampton, S.E., Stanley, E.H., 2017. Ice duration drives winter nitrate accumulation in north temperate lakes. *Limnology and Oceanography Letters* 2, 177–186. <https://doi.org/10.1002/lol2.10048>

- Qu, B., Aho, K.S., Li, C., Kang, S., Sillanpää, M., Yan, F., Raymond, P.A., 2017. Greenhouse gases emissions in rivers of the Tibetan Plateau. *Scientific Reports* 7, 16573. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-16552-6>
- Raymond, P.A., Hartmann, J., Lauerwald, R., Sobek, S., McDonald, C., Hoover, M., Butman, D., Striegl, R., Mayorga, E., Humborg, C., Kortelainen, P., Dürr, H., Meybeck, M., Ciais, P., Guth, P., 2013. Global carbon dioxide emissions from inland waters. *Nature* 503, 355–359. <https://doi.org/10.1038/nature12760>
- Raymond, P.A., Saiers, J.E., Sobczak, W.V., 2016. Hydrological and biogeochemical controls on watershed dissolved organic matter transport: pulse-shunt concept. *Ecology* 97, 5–16. <https://doi.org/10.1890/14-1684.1>
- Reiman, J.H., Xu, Y.J., 2019. Dissolved carbon export and CO<sub>2</sub> outgassing from the lower Mississippi River – Implications of future river carbon fluxes. *Journal of Hydrology* 578, 124093. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.124093>
- Rosenzweig, C., Karoly, D., Vicarelli, M., Neofotis, P., Wu, Q., Casassa, G., Menzel, A., Root, T.L., Estrella, N., Seguin, B., Tryjanowski, P., Liu, C., Rawlins, S., Imeson, A., 2008. Attributing physical and biological impacts to anthropogenic climate change. *Nature* 453, 353–357. <https://doi.org/10.1038/nature06937>
- Rudd, J.W.M., Hamilton, R.D., 1978. Methane cycling in a eutrophic shield lake and its effects on whole lake metabolism 1. *Limnology and Oceanography* 23, 337–348. <https://doi.org/10.4319/lo.1978.23.2.0337>
- Rutherford, G.K., Savage, P.J., Warkentin, B.P., 1978. The geosciences in Canada, 1977, annual report and review of soil science; Canadian Geoscience Council. Geological Survey of Canada, Paper no. 78-6, 1978, 94 pages, <https://doi.org/10.4095/103607>
- Rysgaard, S., Risgaard-Petersen, N., Peter, S.N., Kim, J., Peter, N.L., 1994. Oxygen regulation of nitrification and denitrification in sediments. *Limnology and Oceanography* 39, 1643–1652. <https://doi.org/10.4319/lo.1994.39.7.1643>
- Saunders, D. L., Kalff, J., 2001. Nitrogen retention in wetlands, lakes and rivers. *Hydrobiologia* 443(1-3), 205-212.
- Schlesinger, W.H., Reckhow, K.H., Bernhardt, E.S., 2006. Global change: The nitrogen cycle and rivers. *Water Resources Research* 42. [https://doi.org/10.1029/2005WR004300@10.1002/\(ISSN\)1944-7973](https://doi.org/10.1029/2005WR004300@10.1002/(ISSN)1944-7973).CUASHI1

- Seitzinger, S.P., 1988. Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystems: Ecological and geochemical significance. *Limnology and Oceanography* 33, 702–724. <https://doi.org/10.4319/lo.1988.33.4part2.0702>
- Seitzinger, S.P., Kroeze, C., 1998. Global distribution of nitrous oxide production and N inputs in freshwater and coastal marine ecosystems. *Global Biogeochemical Cycles* 12, 93–113. <https://doi.org/10.1029/97GB03657>
- Silvennoinen, H., Liikanen, A., Rintala, J., Martikainen, P.J., 2008. Greenhouse gas fluxes from the eutrophic Temmesjoki River and its Estuary in the Liminganlahti Bay (the Baltic Sea). *Biogeochemistry* 90, 193–208. <https://doi.org/10.1007/s10533-008-9244-1>
- Smith, V.H., Tilman, G.D., Nekola, J.C., 1999. Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. *Environmental Pollution* 100, 179–196. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00091-3](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00091-3)
- Soued, C., del Giorgio, P.A., Maranger, R., 2016. Nitrous oxide sinks and emissions in boreal aquatic networks in Québec. *Nature Geoscience* 9, 116–120. <https://doi.org/10.1038/ngeo2611>
- Soued, C., 2013. La dynamique spatio-temporelle des flux d'oxyde nitreux (N<sub>2</sub>O) des lacs, rivières, et étangs boréaux. Mémoire de maîtrise, Département de Sciences biologiques, Faculté des arts et science, Université de Montréal, pp. 76.
- Stanley, E.H., Casson, N.J., Christel, S.T., Crawford, J.T., Loken, L.C., Oliver, S.K., 2016. The ecology of methane in streams and rivers: patterns, controls, and global significance. *Ecological Monographs* 86, 146–171. <https://doi.org/10.1890/15-1027>
- Strahler, A.N., 1957. Quantitative analysis of watershed geomorphology. *Eos, Transactions American Geophysical Union* 38, 913–920. <https://doi.org/10.1029/TR038i006p00913>
- Striegl, R.G., Dornblaser, M.M., McDonald, C.P., Rover, J.R., Stets, E.G., 2012. Carbon dioxide and methane emissions from the Yukon River system. *Global Biogeochemical Cycles* 26. <https://doi.org/10.1029/2012GB004306>
- Sundh, I., Bastviken, D., Tranvik, L.J., 2005. Abundance, Activity, and Community Structure of Pelagic Methane-Oxidizing Bacteria in Temperate Lakes. *Applied Environmental Microbiology* 71, 6746–6752. <https://doi.org/10.1128/AEM.71.11.6746-6752.2005>

- Tank, S.E., Fellman, J.B., Hood, E., Kritzberg, E.S., 2018. Beyond respiration: Controls on lateral carbon fluxes across the terrestrial-aquatic interface. *Limnology and Oceanography Letters* 3, 76–88. <https://doi.org/10.1002/lol2.10065>
- Teodoru, C.R., Nyoni, F.C., Borges, A.V., Darchambeau, F., Nyambe, I., Bouillon, S., 2015. Dynamics of greenhouse gases (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O) along the Zambezi River and major tributaries, and their importance in the riverine carbon budget. *Biogeosciences* 12, 2431–2453. <https://doi.org/10.5194/bg-12-2431-2015>
- Tranvik, L.J., Downing, J.A., Cotner, J.B., Loiselle, S.A., Striegl, R.G., Ballatore, T.J., Dillon, P., Finlay, K., Fortino, K., Knoll, L.B., Kortelainen, P.L., Kutser, T., Larsen, S., Laurion, I., Leech, D.M., McCallister, S.L., McKnight, D.M., Melack, J.M., Overholt, E., Porter, J.A., Prairie, Y., Renwick, W.H., Roland, F., Sherman, B.S., Schindler, D.W., Sobek, S., Tremblay, A., Vanni, M.J., Verschoor, A.M., Wachenfeldt, E. von, Weyhenmeyer, G.A., 2009. Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnology and Oceanography* 54, 2298–2314. [https://doi.org/10.4319/lo.2009.54.6\\_part\\_2.2298](https://doi.org/10.4319/lo.2009.54.6_part_2.2298)
- Turner, P.A., Griffis, T.J., Lee, X., Baker, J.M., Venterea, R.T., Wood, J.D., 2015. Indirect nitrous oxide emissions from streams within the US Corn Belt scale with stream order. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 112, 9839–9843. <https://doi.org/10.1073/pnas.1503598112>
- USEPA-415.1 Method 415.1: Organic Carbon, Total (Combustion or Oxidation) Agency USEP (1974), p. 3
- Vannote, R.L., Minshall, G.W., Cummins, K.W., Sedell, J.R., Cushing, C.E., 1980. The River Continuum Concept. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 37, 130–137. <https://doi.org/10.1139/f80-017>
- Vilain, G., Garnier, J., Passy, P., Silvestre, M., Billen, G., 2012. Budget of N<sub>2</sub>O emissions at the watershed scale: role of land cover and topography (the Orgeval basin, France). *Biogeosciences* 9, 1085–1097. <https://doi.org/10.5194/bg-9-1085-2012>
- Vourlitis, G.L., Verfaillie, J., Oechel, W.C., Hope, A., Stow, D., Engstrom, R., 2003. Spatial variation in regional CO<sub>2</sub> exchange for the Kuparuk River Basin, Alaska over the summer growing season. *Global Change Biology* 9, 930–941. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2486.2003.00639.x>
- Wang, X., He, Y., Chen, H., Yuan, X., Peng, C., Yue, J., Zhang, Q., Zhou, L., 2018. CH<sub>4</sub> concentrations and fluxes in a subtropical metropolitan river network: Watershed

- urbanization impacts and environmental controls. *Science of The Total Environment* 622–623, 1079–1089. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.054>
- Wanninkhof, R., 1992. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 97, 7373–7382. <https://doi.org/10.1029/92JC00188>
- Ward, B.B., 2008. Nitrification in Marine Systems, in: *Nitrogen in the Marine Environment*. Elsevier, pp. 199–261. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-372522-6.00005-0>
- Webb, J.R., Hayes, N.M., Simpson, G.L., Leavitt, P.R., Finlay, K., 2019. Widespread nitrous oxide undersaturation in farm waterbodies creates an unexpected greenhouse gas sink. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 116, 9814–9819. <https://doi.org/10.1073/pnas.1820389116>
- Wetzel, R.G., Hatcher, P.G., Bianchi, T.S., 1995. Natural photolysis by ultraviolet irradiance of recalcitrant dissolved organic matter to simple substrates for rapid bacterial metabolism. *Limnology and Oceanography* 40, 1369–1380. <https://doi.org/10.4319/lo.1995.40.8.1369>
- Whiting, G.J., Chanton, J.P., 2001. Greenhouse carbon balance of wetlands: methane emission versus carbon sequestration. *Tellus B* 53, 521–528. <https://doi.org/10.1034/j.1600-0889.2001.530501.x>
- Wickland, K.P., Aiken, G.R., Butler, K., Dornblaser, M.M., Spencer, R.G.M., Striegl, R.G., 2012. Biodegradability of dissolved organic carbon in the Yukon River and its tributaries: Seasonality and importance of inorganic nitrogen. *Global Biogeochemical Cycles* 26. <https://doi.org/10.1029/2012GB004342>
- Wilson, H.F., Xenopoulos, M.A., 2009. Effects of agricultural land use on the composition of fluvial dissolved organic matter. *Nature Geoscience* 2, 37–41. <https://doi.org/10.1038/ngeo391>
- Wrage, N., Velthof, G.L., van Beusichem, M.L., Oenema, O., 2001. Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide. *Soil Biology and Biochemistry* 33, 1723–1732. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(01\)00096-7](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(01)00096-7)
- Yvon-Durocher, G., Allen, A.P., Bastviken, D., Conrad, R., Gudas, C., St-Pierre, A., Thanh-Duc, N., del Giorgio, P.A., 2014. Methane fluxes show consistent temperature dependence across microbial to ecosystem scales. *Nature* 507, 488–491. <https://doi.org/10.1038/nature13164>



- Yvon-Durocher, G., Montoya, J.M., Woodward, G., Jones, J.I., Trimmer, M., 2011. Warming increases the proportion of primary production emitted as methane from freshwater mesocosms. *Global Change Biology* 17, 1225–1234. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2010.02289.x>
- Zumft, W.G., 1997. Cell biology and molecular basis of denitrification. *Microbiology and molecular biology reviews* 61, 533–616. <https://doi.org/10.1128/.61.4.533-616.1997>